(12) 公開特許公報 (A) (11) 特許出願公開番号

特開平10-297912

(43)公開日 平成10年(1998)11月10日

(51) Int. Cl. ⁶ 識別記号 C 0 1 B 31/08 B 0 1 J 20/20 21/18 35/10 3 0 1	F I C 0 1 B 31/08 A B 0 1 J 20/20 Z 21/18 35/10 3 0 1 H
審査請求 未請求 請求項の数 1 4 F D	(全18頁)
(21) 出願番号 特願平9-227444	(71) 出願人 000000952 鐘紡株式会社
(22) 出願日 平成9年(1997) 8月7日	東京都墨田区墨田五丁目17番4号 (72)発明者 阪田 祐作
(31)優先権主張番号 特願平9-59974	岡山県岡山市学南町2丁目3番26号
(32) 優先日 平9(1997) 2月26日	(72)発明者 武藤 明徳
(33) 優先権主張国 日本 (JP)	岡山県岡山市津島中1番2-RF202号
	(72)発明者 塩見 仁郎 大阪府大阪市都島区友渕町1丁目6番6-30 3号
	(72) 発明者 丸茂 千郷
	大阪府寝屋川市成田東町15番32号
	最終頁に続く

(54) 【発明の名称】メソポアカーボンおよびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】本発明はメソポア領域に非常にシャープな細孔 径分布の極大値を有し、トリハロメタンの前駆物質とな るフミン質や、染料等の有機化合物等の比較的大きな分 子サイズの化合物の吸着除去や、電極材、あるいは触媒 担体として用いられるメソポアカーボン、およびその製 造方法を提供することを課題とする。

【解決手段】炭素材または炭素材前駆物質に、遷移金属 のいずれか一種、あるいは該遷移金属のいずれか一種の 化合物を添加した後、650℃以上の温度で熱処理を行 うことにより、細孔直径 $X \pm \alpha$ nm (3.0 $\leq X < 1$ 0、 $\alpha = 1$. 0:該細孔直径の分布範囲とする。)の範 囲に細孔径分布の極大値を有することを特徴とするメソ ポアカーボンを提供できる。

(2)

【特許請求の範囲】

【請求項1】 細孔直径 $X \pm \alpha$ nm(3.0 $\leq X < 1$ 0、 $\alpha = 1$. 0:該細孔直径の分布範囲とする。)の範 囲に細孔径分布の極大値を有し、該範囲の細孔容積が 0.010~0.50cm³/gで、かつ、該細孔容積 が細孔直径 2.0~50 nmの範囲の全メソポア容積の 15%以上を占めることを特徴とするメソポアカーボ ン。

【請求項2】 $Cu-K\alpha$ 線によるX線回折パターンで 折ピークを有することを特徴とする請求項1記載のメソ ポアカーボン。

【請求項3】 難黒鉛化性炭素の一部が黒鉛化したもの であることを特徴とする請求項1または2記載のメソポ アカーボン。

【請求項4】 炭素含有率が80wt%以上、窒素含有 率が1wt%未満である請求項1~3のいずれかに記載 のメソポアカーボン。

【請求項5】 形状が、粉末状または顆粒状または破砕 状であって、平均粒子径が0.1~2000μm、粒子 20 嵩密度が $0.7\sim2.3$ g/cm³、または形状が、円 柱状または球状であって、平均粒子径が0.1~150 μmの多数の炭素一次粒子が三次元的に不規則に合体さ れてなり、その粒子間隙に細孔直径0.05~20 μm の多数のマクロ孔を有する内部構造を有し、粒子嵩密度 が 0. 5~1. 8 g / c m³、または形状が、多孔質ブ ロック状であって、嵩密度 0.1~1.5g/cm³、 気孔率30~80%で、直径1~500μmの網目状構 造の連続したマクロ孔を有する請求項1~4のいずれか に記載のメソポアカーボン。

【請求項6】 遷移金属のいずれか一種、または遷移金 属いずれか一種の化合物を含有する請求項1~5のいず れかに記載のメソポアカーボン。

【請求項7】 比表面積が600~2500m²/gで ある請求項1~6のいずれかに記載のメソポアカーボ ン。

【請求項8】 比表面積400m²/g以下である請求 項1~6のいずれかに記載のメソポアカーボン。

【請求項9】 炭素材または炭素材前駆物質に、遷移金 化合物を添加した後、650℃以上の温度で、非酸化性 雰囲気下で炭化または弱酸化性雰囲気下で賦活すること を特徴とする、請求項1~8のいずれかに記載のメソポ アカーボンの製造方法。

【請求項10】 炭素材がヤシ殻炭、コークス、木炭、 樹脂炭化物、または炭素材前駆物質がヤシ殻、石炭、木 材、樹脂、または炭素材がフェノール樹脂炭化物、また は炭素材前駆物質がフェノール樹脂、または炭素材前駆 物質がイオン交換樹脂である請求項 9 記載のメソポアカ ーボンの製造方法。

【請求項11】 炭素材または炭素材前駆物質100重 量部に対して遷移金属のいずれか一種、または遷移金属 のいずれか一種の化合物を遷移金属のいずれか一種換算 で 0.5~50 重量部添加することを特徴とする請求項 9~10のいずれかに記載のメソポアカーボンの製造方

【請求項12】 遷移金属のいずれか一種、または遷移 金属のいずれか一種の化合物が、金属粉末あるいは硝酸 塩、酢酸塩、硫酸塩、炭酸塩、りん酸塩、臭化物、塩化 $2\theta = 26$ 。近傍に黒鉛結晶 (002) 面に由来する回 10 物、りん化物、酸化物、水酸化物のいずれかのうち一種 あるいは二種以上の物質である請求項9~11のいずれ かに記載のメソポアカーボンの製造方法。

> 【請求項13】 非酸化性雰囲気が窒素、ヘリウム、ア ルゴン、水素または一酸化炭素を気体として含有してな るものである請求項9~12のいずれかに記載のメソポ アカーボンの製造方法。

> 【請求項14】 弱酸化性雰囲気が水蒸気、二酸化炭素 を主たる気体として含有してなるものである請求項9~ 12のいずれかに記載のメソポアカーボンの製造方法。

【発明の詳細な説明】

$[0\ 0\ 0\ 1\]$

【発明の属する技術分野】本発明は、細孔直径X±αn $m(3.0 \le X < 10 \times \alpha = 1.0$:該細孔直径の分布 範囲とする。)の範囲に細孔径分布の極大値を有し、該 範囲の細孔容積が0.010~0.50cm³/gで、 かつ、該細孔容積が細孔直径2.0~50nmの範囲の 全メソポア容積の15%以上を占めることを特徴とする メソポアカーボンおよびその製造方法に関するものであ る。本発明のメソポアカーボンは、メソポア領域に細孔 30 径分布の単一で特徴的な極大値を有し、トリハロメタン の前駆物質となるフミン質や、染料等の有機化合物等の 比較的大きな分子サイズの化合物の特異的な吸着除去に 用いることができるとともに、電極材、あるいは触媒担 体として用いることができる。

$[0\ 0\ 0\ 2\]$

【従来の技術】従来、種々の物質或いはイオン等の吸着 能を示すものとして、粉末活性炭、粒状活性炭や繊維状 活性炭が知られており、浄水装置、脱臭装置、脱色装置 などに充填される各種吸着材や、触媒担体、あるいは、 属のいずれか一種、または該遷移金属のいずれか一種の 40 電極材などに広く用いられている。これらの活性炭は、 従来、主としてヤシ殼や、石炭、木材等を原料とする炭 素材を水蒸気存在下あるいは、塩化亜鉛、水酸化カリウ ム等の存在下に賦活処理することによって製造され、微 細な細孔を数多く有している。なお、本発明において は、細孔直径0.7nm未満の細孔をサブミクロポア、 細孔直径 0. 7~2. 0 nmの範囲の細孔をミクロポ ア、細孔直径2.0~50nmの範囲の細孔をメソポ ア、細孔直径50nm以上の細孔をマクロ孔と称する。

> 【0003】従来の活性炭の製造方法によれば、主に細 50 孔直径が 0. 7~2. 0 nmであるミクロポアおよび細

孔直径が 0.7 n m未満であるサブミクロポアの発達し た活性炭が製造され、細孔直径が2.0~50nmであ るメソポアの形成が少なく、メソポアの細孔容積の比率 は全体の10%に満たない活性炭となっている。そのよ うな活性炭は、比表面積が大きく、分子サイズが2.0 nmより小さい分子の吸着能力に優れている半面、染色 工業等で使用される有機化合物のような分子サイズの大 きい物質を効率よく吸着することは出来ないという欠点 がある。また、触媒あるいは触媒担体として用いる場合 り、触媒活性が低くなるという欠点がある。

【0004】また、吸着質の分子サイズに応じた吸着特 性の観点からは、特定のサイズの細孔のみを有する活性 炭の製造が望ましいが、メソポアに関して、特定の細孔 領域に特異的な細孔径分布を有する吸着材は得られてい ない。

【0005】近年、河川水からの水道原水中に溶存する 有機物であるフミン質が、水道水の殺菌の際に添加され る塩素と反応して、発癌性の高いトリハロメタン等を生 成することが大きな環境問題となっている。フミン質の 20 減少して強度も低下するという欠点を有している。 除去は水道水の安全性の点から重要であるが、フミン質 は比較的分子サイズが大きいため、2~30 nmの範囲 の、その中でも細孔直径が3.0~10.0nmのメソ ポア領域の細孔が発達していることが重要であるが、従 来の活性炭ではその範囲の細孔容積が小さく、十分な吸 着除去能が得られず、メソポア領域に細孔を有する吸着 材の開発が急務となっている。

【0006】また、染色工業で使用される、分子径が 2. 26 nmと巨大な構造の酸性染料(Acid Bl ue 90)や、医薬品分野で有用である、分子径が 2. 09 nmのビタミンB12等の比較的大きな分子サイ ズの化学物質の吸着に対して、選択的に吸着効率を向上 させるには、細孔直径3.0~10.0nmの範囲に細 孔径分布の極大値を有した吸着材が極めて有用である。

【0007】また、近年、バックアップ電源、補助電源 等として活性炭を分極性電極とした電気二重層コンデン サがエレクトロニクス分野の発展とともに需要も急成長 しており、大きな注目を浴びている。この電気二重層コ ンデンサの静電容量は、分極性電極の表面積や、単位面 積当たりの静電容量や電極の内部抵抗等に、影響を受け 40 メソポア領域に細孔を形成させる方法では、細孔直径X るが、特に電気二重層を形成する電解液中のイオンの大 きさと、活性炭の細孔の大きさの関係が重要である。

【0008】具体的には、有機溶媒系といわれるアンモ ニウムイオン、ホスホニウムイオン等を利用したコンデ ンサは、細孔直径2nm以上の部分が静電容量に関与し ているといわれており、さらに硫酸を電解質とする水系 コンデンサでも、高電流密度および低温での性能は2 n m以上の細孔が静電容量に寄与していると考えられてお り、細孔直径3.0~10.0nmの範囲に細孔分布を も優れていることが期待できる。

【0009】これまでにも、活性炭の細孔直径を大きく し、分子径の比較的大きい物質を吸着できる吸着材を製 造する種々の試みがなされている。例えば、賦活工程を 幾度も繰り返すことにより、細孔直径を大きくする方法 があるが、その製造法では、全細孔容積に占めるメソポ ア領域の細孔容積の割合は低く、また、賦活工程を繰り 返すことにより収率が低下するので好ましくない。

【0010】また、特開平5-302216号公報で開 でも、細孔直径が小さいために、触媒坦持量が小さくな 10 示されている比表面積 $0.1\sim 1200$ m^2 / g の炭素 質繊維に酸化剤による親水化処理を施した後、アルカリ 土類金属を担持せしめて、賦活処理を行なう炭素質繊維 の改質方法では、孔径1.5~15nmの範囲に細孔は 形成されるが、細孔直径 $X \pm \alpha nm$ (3.0 $\leq X < 1$ 0、 $\alpha=1$. 0:該細孔直径の分布範囲とする。) に極 大値を有するものではなく、炭素材の微細構造の厳密な 制御がなされていない。こうした炭素材は、広範な細孔 分布を有し、吸着に効果的な細孔以外の余分な細孔が多 数存在するために吸着効率が低下し、また、繊維密度が

> 【0011】また、特開平5-811号公報に開示され ている活性炭素材料は、蛋白質または蛋白質含有汚泥も しくは廃棄物、あるいはポリアクリロニトリル繊維状活 性炭を原料とするため、不純物が多く、また、単に炭化 あるいは水蒸気、炭酸ガス、酸素等で賦活処理するだけ であるため、厳密な細孔径制御がなされていない等の欠 点を有している。さらに、炭素純度が低いため電気伝導 性が低く、電極材料用途にも適していない。

> 【0012】さらに、特開平5-294607号公報に 開示されている低軟化点ピッチと金属化合物からなる混 合物を炭素化処理及び賦活処理してなる金属含有活性炭 の製造方法でも、細孔直径 $X \pm \alpha$ nm (3.0 $\leq X < 1$ 0、 $\alpha = 1$. 0:該細孔直径の分布範囲とする。)の範 囲に極大値を有するものを得ることは出来ず、また、イ ッテルビウム化合物及び/又はイットリウム化合物等の 希土類化合物を使用するので原料コストが高くなり経済 的でないのが現状である。

$[0\ 0\ 1\ 3]$

【発明が解決しようとする課題】上記のように、従来の $\pm \alpha$ nm (3.0 \leq X < 10、 α = 1.0:該細孔直径 の分布範囲とする。)の範囲に細孔径分布の極大値を有 するメソポアカーボンは得られておらず、厳密な細孔径 制御が十分に出来ていないのが現状である。本発明は、 上記の種々の問題点を解決するために成されたものであ り、その目的は、メソポア領域において細孔直径X±α $nm(3.0 \le X < 10, \alpha = 1.0:$ 該細孔直径の分 布範囲とする。) の範囲に細孔径分布の極大値を有する メソポアカーボンを得ることにある。また、本発明のさ 有する活性炭は、電気二重層コンデンサ用電極材として 50 らなる目的は本発明の上記メソポアカーボンの製造法を

(4)

提供することにある。

$[0\ 0\ 1\ 4]$

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題 を解決するため鋭意研究を重ねた結果、炭素材または炭 素材前駆物質に、遷移金属中でも元素記号で表されるT i、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Wのいずれ かから選ばれる遷移金属のいずれか一種、あるいは該遷 移金属のいずれか一種の化合物を添加した後、650℃ 以上の温度で熱処理を行うことにより、細孔直径X±α $nm(3.0 \le X < 10, \alpha = 1.0:$ 該細孔直径の分 10 布範囲とする。) の特定の範囲に細孔径分布の極大値を 有するメソポアカーボンを提供できることを見出し、本 発明を完成するに至った。

【0015】本発明のメソポアカーボンの細孔形成メカ ニズムは、明らかではないが、遷移金属周囲の炭素が、 共存する遷移金属の触媒作用により、熱処理時、あたか も遷移金属に浸食を受けるかのように、その骨格が一旦 崩される。その際に遷移金属原子サイズと関連した細孔 が形成されるものと推測される。また、冷却時、等方性 ものと考えられる。

【0016】即ち、本発明は、細孔直径X±αnm (3.0 \leq X < 10、 α = 1.0:該細孔直径の分布範 囲とする。) の範囲に細孔径分布の極大値を有し、該範 囲の細孔容積が0.010~0.50cm³/gで、か つ、該細孔容積が細孔直径2.0~50nmの範囲の全 メソポア容積の15%以上を占めるメソポアカーボンを 提供するものである。

$[0\ 0\ 1\ 7]$

【発明の実施の形態】本発明のメソポアカーボンは、特 30 定の範囲に細孔径分布を有することにより、2~10n m程度の特定のサイズの分子について効率的な吸着能を 示すことができる。また、細孔直径 $X \pm \alpha$ n m (3.0) \leq X<10、 α =1.0:該細孔直径の分布範囲とす る。) の範囲の細孔容積は、好ましくは0.010~ $0.50 \, \text{cm}^3 / \text{g}$ であり、より好ましくは0.050 $\sim 0.50 \, \text{cm}^3 / \text{g}$ 、最も好ましくは $0.10 \sim 0.$ 50 c m³/gである。この範囲の細孔容積が0.01 0 c m³ / gより小さいと、吸着容量が小さくなり好ま しくない。また、この範囲の細孔容積は、細孔直径2. 0~50nmの範囲の全メソポア容積の15%以上を占 め、好ましくは $20 \sim 95\%$ を占め、より好ましくは30~95%を占める。この範囲の細孔容積が、細孔直径 2.0~50nmの範囲の全メソポア容積の15%より 小さい場合は、吸着容量が小さくなり好ましくない。

【0018】本発明のメソポアカーボンは、上記の特徴 の他に、好ましくは、 $Cu-K\alpha$ 線によるX線回折パタ ーンで 2 θ = 2 6° 近傍に黒鉛結晶(002) 面に由 来する回折ピークを有するものである。また、本発明の 炭素の一部が黒鉛化したものであることを特徴とする。 前述のように、黒鉛結晶に由来する回折ピークが出現す るということは、少なくとも部分的に黒鉛化が進んでい るということであり、結晶性の向上により細孔分布がよ り一層シャープになっているものと推定される。

【0019】また、電気、熱の伝導性も改善され、耐熱 衝撃性も向上していると考えられる。また、難黒鉛化性 炭素は、例えば、フェノール樹脂、フラン樹脂等を熱処 理して得られる非晶質の炭素に見られる様に、通常20 00℃以上の熱処理を施しても黒鉛化困難であるが、本 発明によれば、前述の如く遷移金属を共存させることに より、比較的低温の熱処理により、容易に黒鉛化するこ とができ、細孔分布の均一性、電気伝導性、熱伝導性等 の特性が改良される。

【0020】さらに、本発明のメソポアカーボンは、好 ましくは、炭素含有率が80wt%以上、より好ましく は90wt%、最も好ましくは95wt%以上であり、 窒素含有率が1 w t %未満である。炭素含有率が80 w t%を下回るものは炭化による細孔形成が不十分で、吸 をもって再結合するため、一部黒鉛化結晶が認められる 20 着容量が小さくなり、また、優れた導電性、耐蝕性、熱 伝導性等という炭素材の特性が損なわれるので好ましく ない。また、窒素含有率1wt%以上となると、吸着特 性や導電性が影響を受け好ましくない。

> 【0021】本発明のメソポアカーボンを吸着材、触媒 もしくは触媒担体、電極材等として使用する場合、それ ぞれの用途、使用箇所、使用状況等により、粉末状、顆 粒状、円柱状、球状、破砕状、あるいは多孔質ブロック 状等、種々の形状で使用することができ、粉末状の場合 は、平均粒子径が、通常 0. 10~150 μm、好まし くは1.0~100 μ m、より好ましくは5~50 μ m で、粒子嵩密度が 0. 7~2. 3 g/c m³、好ましく は $0.8\sim1.8g/cm^3$ であり、顆粒状の場合は、 平均粒子径が、通常150~2000μm、好ましくは $200~1000~\mu$ m、より好ましくは250~600 μ mであり、粒子嵩密度が 0. 7~2. 3 g/c m³、 好ましくは $0.8\sim1.8g/cm^3$ である。

【0022】また、形状が破砕状の場合は、炭素材とし てヤシ殼、石炭等の炭化物を破砕した不定形状をしてお り、平均粒子径が、通常100~2000μm、好まし 40 くは500~2000μmであり、粒子嵩密度が0.7 $\sim 2.3 \,\mathrm{g/c\,m^3}$ 、好ましくは $0.8 \sim 1.8 \,\mathrm{g/c}$ m³ である。

【0023】また、形状が、円柱状または球状成形品の 場合は、平均粒子径が0.1~150μm程度の多数の 炭素一次粒子が三次元的に不規則に合体され、その粒子 間隙に細孔直径0.05~20μm程度の多数のマクロ 孔を有する内部構造を有し、粒子嵩密度が0.5~1. 8 g/c m³ であることを特徴とする。また、多孔質ブ ロック状の場合は、嵩密度 0. 1~1. 4 g/cm³、 メソポアカーボンは、好ましくは、炭素材が難黒鉛化性 50 気孔率30~80%で、直径1~500μmの網目状構

(5)

造の連続したマクロ孔を有するものである。

【0024】本発明のメソポアカーボンは、遷移金属中でも元素記号で表されるTi、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Wのいずれかから選ばれる遷移金属のいずれか一種、あるいは該遷移金属いずれかの化合物の一種を含有すると、nーブタンの水素化分解やベンゼンのフェノールへの酸素酸化反応に触媒として有効に機能する。その含有量は遷移金属換算で通常1.0~10mmo1/g、好ましくは3.0~7.0mmo1/gである。

【0025】本発明のメソポアカーボンは、好ましくは、比表面積が $600\sim2500\,\mathrm{m^2/g}$ 、より好ましくは $800\sim2500\,\mathrm{m^2/g}$ 、最も好ましくは $900\sim2500\,\mathrm{m^2/g}$ である。また、特定の用途においては比表面積が $400\,\mathrm{m^2/g}$ 以下、好ましくは $200\,\mathrm{m^2/g}$ 以下、最も好ましくは $50\,\mathrm{m^2/g}$ 以下である。

【0026】また、本発明は、前述のメソポアカーボンの製造方法を提供するものである。即ち、炭素材または炭素材前駆物質に、遷移金属中でも元素記号で表される Ti、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Wのいずれかから選ばれる遷移金属のいずれか一種、あるいは該遷移金属いずれかの化合物の一種を添加した後、650℃以上の温度で非酸化性雰囲気下で炭化または弱酸化性雰囲気下で賦活することにより上述のメソポアカーボンを製造することができる。本発明のメソポアカーボンを製造することができる。本発明のメソポアカーボンを製造に用いられる炭素材は、好ましくは、ヤシ殻炭、コークス、木炭、樹脂炭化物である。また、樹脂炭化物ではフェノール樹脂炭化物が好適に使用できる。これらの炭素材の比表面積値は、限定されるものではないが30m²/gより小さくてもよい。

【0027】また、本発明のメソポアカーボンの製造に 用いられる炭素材前駆物質は、好ましくは、ヤシ殼、石 炭、木材、樹脂である。樹脂炭化物の前駆物質となる樹 脂は、特に限定するものではないがフェノール樹脂、メ ラミン樹脂、尿素樹脂、フラン樹脂等の熱硬化性樹脂が 好ましい。

【0028】フェノール樹脂は大別するとレゾール樹脂とノボラック樹脂及びその他の特殊フェノール樹脂や変性品等に分類できる。メラミン樹脂は、メラミンとアルデヒド、通常はホルムアルデヒドを塩基性触媒の存在下で反応させることにより得られる無色透明の水溶性樹脂である。尿素樹脂は、尿素とホルムアルデヒドを酸触媒または塩基性触媒の存在下で反応させることにより得られる無色透明の水溶性樹脂である。フラン樹脂は、フルフリルアルコールの初期縮合物、フルフラール樹脂、あるいはそれらの変性樹脂等である。

【0029】本発明に用いる熱硬化性樹脂としては、製造時の取扱いが容易で炭化収率が高く細孔制御がし易い等の点でフェノール樹脂が好ましく、特に下記の粒状フェノール樹脂が最も好ましい。

【0030】即ち、該粒状フェノール樹脂は、特公昭62-30210号公報あるいは特公昭62-30212号公報等に開示されており、フェノール類とアルデヒドとの縮合物を主成分とする粒状樹脂であって、(A)粒径 $0.1\sim150\mu$ mの球状一次粒子及びその二次凝集物を含有し、そして(B)少なくとも全体の50重量%が目開き 150μ mの篩を通過しうる大きさであり、

(C)明細書本文に定義した、メタノール溶解度が50 重量%以下のものであって、しかも(D)液体クロマト 10 グラフィーによる測定値として、遊離フェノール含有量 が100ppm以下である。ことを特徴とする粒状フェ ノール樹脂が特に好ましい。

【0031】本発明で用いる炭素材前駆物質としてのイオン交換樹脂としては、特に限定されるものではないがスチレンージビニルベンゼン共重合体を基体としたゲル型あるいはポーラス型あるいはハイポーラス型の強酸性陽イオン交換樹脂、あるいは、スチレン系の、アクリル系、フェノール系の高分子基体にイミノ二酢酸基、ポリアミン基、ジチオカルバミド基、オキシム基等の官能基を付与させたポーラス型あるいはハイポーラス型のキレート樹脂を用いることができる。

【0032】本発明においては、上記の炭素材または炭 素材前駆物質100重量部に対して遷移金属中でも元素 記号で表されるTi、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、 Cu、Wのいずれかから選ばれる遷移金属のいずれか― 種、あるいは該遷移金属いずれかの化合物の一種を、遷 移金属換算で、好ましくは0.5~50重量部、より好 ましくは1~40重量部、最も好ましくは2~30重量 部添加し、650℃以上の温度で炭化または賦活するこ 30 とによりメソポアカーボンを製造することができる。こ こで添加される遷移金属は、例えば、Ti、Cr、M n、Fe、Co、Ni、Cu、Wのいずれかから選ばれ る遷移金属のいずれか一種、あるいは該遷移金属いずれ かの化合物の一種は、金属粉末あるいは金属の硝酸塩、 酢酸塩、硫酸塩、炭酸塩、りん酸塩、臭化物、塩化物、 りん化物、酸化物、水酸化物のいずれかのうち一種ある いは二種以上の物質であることが好ましい。金属が粉末 の形態であれば、好ましくは少なくとも全体の95重量 %が目開き 150μ mの篩を通過しうる大きさであり、 より好ましくは平均粒子径が0.3μmの大きさの粉末 である。また、金属の硝酸塩、酢酸塩、硫酸塩、炭酸 塩、りん酸塩、臭化物、塩化物、りん化物、酸化物、水 酸化物のいずれかの場合は、適宜、製造時の取扱いの容 易な濃度となるよう、水溶液あるいは、メタノール等の 極性溶媒で溶液として用いればよい。

【0033】本発明において、炭素材または炭素材前駆物質に、上述の遷移金属あるいは該遷移金属の化合物を添加する方法としては、例えば、金属粉末の場合は、そのまま所定量炭素材または炭素材前駆物質と攪拌混合すればよい。また、上述の遷移金属の化合物の場合には、

(6)

所定量の金属化合物を、水溶液あるいは、メタノール等の極性溶媒で溶液とした上で、炭素材または炭素材前駆物質に混合添加するとよい。添加の際、溶液を低濃度にし、炭素材または炭素材前駆物質に対して200~500重量部として添加し、スラリー状態で混合後、乾燥して溶媒を除去した後、炭化または賦活処理を行なってもよいし、添加の際、溶液を炭素材または炭素材前駆物質に対し5~100重量部とし、粘土状にて混練混合後、乾燥して溶媒除去後、炭化または賦活処理を行なってもよい。

【0034】炭素材前駆物質が、水、メタノール等の極性の高い溶媒に溶ける場合、炭素材前駆物質を溶液とした上で、各々の金属粉末を添加する場合は、そのまま所定量混合させて用いる。また、各々の金属化合物を添加する場合については、炭素材前駆物質に対して添加量が、遷移金属換算で所定量となるように、水溶液あるいは、メタノール等の極性溶媒で溶液とした上で、炭素材前駆物質溶液に混合添加する。得られた混合物は、乾燥後、炭化または賦活処理を行なう。

【0035】本発明において用いるイオン交換樹脂に各々の遷移金属化合物を添加させる方法としては、カラムに充填したイオン交換樹脂に、各々の金属イオンを含む溶液を通水するカラム法によるイオン交換や、各々の金属イオンを含む水溶液中にイオン交換樹脂を浸漬させる浸漬法によるイオン交換により行なうことができる。

【0036】上述の遷移金属のいずれか一種、あるいは 該遷移金属いずれか一種の化合物を添加した炭素材また は炭素材前駆物質は、非酸化性雰囲気下、650 $^{\circ}$ 以上、好ましくは700 $^{\circ}$ 2000 $^{\circ}$ C、より好ましくは800 $^{\circ}$ 1500 $^{\circ}$ Cで炭化することにより、あるいは炭化 100 $^{\circ}$ Cで炭化することにより、あるいは炭化 700 $^{\circ}$ 1500 $^{\circ}$ C、より好ましくは800 $^{\circ}$ 1200 $^{\circ}$ Cで賦活することにより、本発明のメソポアカーボンを 製造することができる。炭化温度が650 $^{\circ}$ Cより低い場合には、遷移金属による細孔形成が進まず、細孔直径 X $^{\circ}$ 40 $^{\circ}$ 40 $^{\circ}$ 50 $^{\circ}$ 50 $^{\circ}$ 50 $^{\circ}$ 50 $^{\circ}$ 60 $^{\circ}$ 60 $^{\circ}$ 60 $^{\circ}$ 70 $^{\circ}$ 80 $^{\circ}$ 90 $^{$

【0037】また、この場合の非酸化性雰囲気とは、窒素、ヘリウム、アルゴン、水素または一酸化炭素を気体として含有してなるものであり、実質的に酸化性ガスを含まないものである。また、弱酸化性雰囲気とは、水蒸気、二酸化炭素を主たる気体として含有してなるもので、窒素、ヘリウム、アルゴン、水素または一酸化炭素を一部含む場合も本発明の範囲に含まれる。

【0038】炭化及び賦活工程での最高処理温度に到達するまでの昇温速度は特に制限するものではないが、好ましくは $5\sim500$ \mathbb{C}/H 、最も好ましくは $10\sim30$

0℃/Hである。炭化時の雰囲気、昇温速度、最高温度、最高温度、最高温度での保持時間等は、炭素材の種類や細孔構造、炭素材前駆物質の種類や特性、目的とするメソポアカーボンの細孔構造等を考慮して最適条件を選定する。通常、細孔を形成させるには、比較的高温まで昇温することが好ましいが、最高温度が高すぎると、細孔が細かくなり過ぎ、また、細孔容積も減少するので、吸着性能や電極特性、触媒活性等が低下して好ましくない。

10

【0039】本発明により得られるメソポアカーボン は、通常、粉末状、顆粒状、破砕状、円柱状、球状、あるいは多孔質ブロック状の形状であり、細孔直径 $X\pm\alpha$ nm(3.0 \leq X<10、 α =1.0:該細孔直径の分布範囲とする。)の範囲に細孔径分布の極大値を有し、該範囲の細孔容積が0.010 \sim 0.50cm 3 /gで、かつ、該細孔容積が細孔直径2.0 \sim 50nmの範囲の全メソポア容積の15%以上を占める多数の細孔を有する。

[0040]

【発明の効果】本発明のメソポアカーボンは、細孔直径 $X \pm \alpha$ nm(3.0 \leq X < 10、 $\alpha = 1$.0:該細孔直径の分布範囲とする。)の範囲に細孔径分布の極大値を有し、該範囲の細孔容積が0.010 \sim 0.50 cm³ /gで、かつ、該細孔容積が細孔直径2.0 \sim 50 nm の範囲の全メソポア容積の15%以上を占める多数のメソポアが存在することから、トリハロメタンの前駆物質となるフミン質や、染料等の有機化合物等の比較的大きな分子サイズの化合物の吸着除去に適しており、上水用、排水処理用、食品精製用の吸着材に用いることが出来る。

30 【0041】また、メソポア領域に細孔を有することから、非吸着物質の吸脱着速度が速くなり、電解質の迅速な吸脱着が可能となることから、電気二重層コンデンサの電極材として有用である。さらに、メソポアに触媒を担持した触媒担体としても使用出来る。また、本発明のように、製造時に使用した金属元素をそのまま保持しておけば、炭化水素の酸化反応等に触媒効果を発揮する。【0042】また、イオン交換樹脂にそのまま金属イオンが吸着されていれば、それを熱処理することにより有用な炭素系触媒となり、廃イオン交換樹脂の有効な利用な炭素系触媒となり、廃イオン交換樹脂の有効な利用方法ともなる。このように本発明のメソポアカーボンは、広範な分野において、実用上極めて有用である。【0043】(測定法)炭素、セラミックス等の多孔質材料の細孔の測定法には、通常、種々のガス吸着法や、

【0043】(測定法) 反素、セラミックス等の多孔質 材料の細孔の測定法には、通常、種々のガス吸着法や、水銀圧入法があり、細孔の大きさにより最適な測定法が 使われている。測定法及び解析法の詳細は後述するが、 0.7~50 nm程度の範囲の細孔容積については、液体窒素温度における窒素吸着法を用いて解析するのが通例である。本発明のメソポアカーボンは、細孔直径X α nm (3.0 \leq X < 10、 α = 1.0 : 該細孔直径の 分布範囲とする。)の範囲に細孔径分布の極大値を有

(7)

12

し、液体窒素温度における窒素吸着法を用いて解析し た。

【0044】本発明のメソポアカーボンの細孔径分布、 細孔容積、比表面積の測定は、全自動ガス吸着測定装置 BELSORP28(日本ベル株式会社製)を用いて液 体窒素温度における窒素吸着法により行なった。細孔直 径2.0~50nmの細孔容積は、Dollimore - Healの方法により求めた。この方法は、細孔の形 状がシリンダー状であると仮定して、細孔径分布を脱着 等温線を利用して算出する方法である。以下、概略を説*10

*明する。

【0045】(1)細孔径分布および細孔容積の測定 シリンダー状の細孔半径は、(1)式で表される。

 $r_P = t + r_k$

ここで、 rp:細孔半径

rk:メニスカス部分のコア半径 t :圧力pにおける吸着層の厚み

である。吸着層の厚みは標準試料のtープロットより、 コア半径は、Kelvin式(2)より求められる。

$$ln (p/p_0) = - (2 \gamma V_L / r_m RT) cos \theta$$
 (2)

ここで、p :平衡圧

po:飽和蒸気圧

γ :液体の表面張力 VL:液体のモル体積

rm:メニスカス半径

※R : 気体定数 T :測定温度

θ :液体と細孔との接触角

脱着時のメニスカス半径がコア半径に等しいと仮定し、

液体窒素温度における窒素の場合、

$$r_k (nm) = 0.4078/log(p_0/p)$$

 $S = v_m \cdot \sigma_N$

となる。

【0046】(2)比表面積の測定

液体窒素温度における窒素吸着等温線の測定結果を ★20 めるBET多点法により行なった。

★(4)式により整理して、単分子層吸着量を求め、窒素 の分子占有面積(0.162nm²)から比表面積を求

$$p/v (p_0-p) = (1/v_m C) + \{(C-1)/v_m C\} (p/p_0)$$
 (4)

ここで、p :平衡圧

po :飽和蒸気圧

v :平衡圧p における吸着量

vm : 単分子層吸着量

:定数 S : 比表面積

σ_N: 窒素単分子占有面積

である。

【0047】(3) Cu-Kα線によるX線回折測定 試作したメソポアカーボンのX線回折測定は、X線回折 装置RINT-1400(理学電機株式会社製)を用 い、管球にCu-Kα、グラファイトモノクロメーター を使用し、反射粉末法により行なった。

【0048】(4)CHN元素分析

CHNコーダーMT-5 (柳本製作所株式会社製)を用 い、微量有機元素分析法により行なった。

【0049】以下、実施例をもとに本発明を具体的に説 明するが、本発明の範囲は、これら実施例に限定される 40 ものではない。

[0050]

【実施例】

(本発明のメソポアカーボンの製造)

実施例 1

平均粒子径 2 0 μ m の粒状フェノール樹脂 (鐘紡株式会 社製:ベルパールR 8 0 0) 1 0 0 重量部に対し、C o 換算で所定の添加量となる様に濃度を調整した塩化コバ ルト水溶液を加え、ミキサーでよく混合し、大気中、1 10℃で24時間乾燥させた。乾燥させた試料を、電気 50 す。横軸は細孔直径を、縦軸は該当する細孔直径の点で

炉にて窒素ガス雰囲気中で50℃/時間の昇温速度で1 000℃まで昇温し、該温度で5時間保持した後、冷却 してСο添加量が0.2重量部(炭化試料1)、1重量 部(炭化試料2)、5重量部(炭化試料3)、10重量 部(炭化試料4)、50重量部(炭化試料5)、70重 量部(炭化試料6)である炭化試料を試作した。また、 窒素ガス雰囲気中で炭化後、さらに、窒素/水蒸気(= 30 1/1) 混合ガス雰囲気下で1時間賦活することにより Co添加量が0.2重量部(賦活試料7)、1重量部 (賦活試料8)、5重量部(賦活試料9)、10重量部 (賦活試料10)、50重量部(賦活試料11)、70 重量部(賦活試料12)である賦活試料を試作した。

炭素微粒子を用い、同様の操作を行って、Co添加量が 0.2重量部(炭化試料13)、1重量部(炭化試料1 4)、5重量部(炭化試料15)、10重量部(炭化試 料16)、50重量部(炭化試料17)、70重量部 (炭化試料18)および0.2重量部(賦活試料1 9)、1重量部(賦活試料20)、5重量部(賦活試料 21)、10重量部(炭化試料22)、50重量部(賦 活試料23)、70重量部(賦活試料24)を得た。各 試料の─部は、希硝酸にて洗浄後、よく水洗して残留C oを除去し、CHN元素分析に供した。

【0051】また、原料に比表面積1500m²/gの

【0052】上記の如くして作製した各試料の、細孔径 分布、細孔容積、CHN元素分析、Cu-Kα線による X線回折を測定した。図1に一例として炭化試料1、炭 化試料2、炭化試料3、炭化試料6の細孔径分布を示

の細孔容積を表す。この図より、炭化試料2、炭化試料 3において、明らかに細孔直径3.0~10nmに特異 的な細孔径分布の極大値を有することが分かる。この 時、細孔直径のXは4nm、細孔直径の分布範囲である αは1nmである。一方、Co添加量の少ない炭化試料 1 あるいは多い炭化試料 6 では細孔直径 3~10 nmの 範囲に細孔径分布の極大値は無いことが分かる。この様 にして求めた各試料の細孔直径と、該物性を測定した結 果を表1に示す。CHN元素分析については希硝酸で洗 には未洗浄の試料を供した。ここで、細孔直径 $X \pm \alpha n$ $m(3.0 \le X < 10, \alpha = 1.0:$ 該細孔直径の分布 範囲とする。)の細孔容積をVュとし、細孔直径2.0 ~ 5 0 n m の全メソポア細孔容積を V 。 とする。 また、 細孔直径 $X \pm \alpha$ nm (3.0 $\leq X < 10$ 、 $\alpha = 1.0$: 該細孔直径の分布範囲とする。)の細孔容積(V1)の 細孔直径2.0~50nmの細孔容積(Vo)に対する 比を、以下V1/V。(%)で表す。

【0053】表1より、粒状フェノール樹脂を原料とし て炭化試作した炭化試料2、炭化試料3、炭化試料4、

炭化試料 5、賦活試作した賦活試料 8、賦活試料 9、賦 活試料10、賦活試料11、また、炭素微粒子を原料と して炭化試作した炭化試料14、炭化試料15、炭化試 料16、炭化試料17、賦活試作した賦活試料20、賦 活試料21、賦活試料22、賦活試料23において細孔 直径3.0~5.0 nm付近に特徴的な細孔径分布の極 大値を示す。また、Co添加量が少ない炭化試料1、賦 活試料7、炭化試料13、賦活試料19については細孔 直径2.0 nmより小さい範囲に細孔径分布の極大値を 浄した各試料の分析値であり、細孔径の解析、X線回折 10 有するが、細孔直径X±αnm(3.0≦X<10、α = 1.0:該細孔直径の分布範囲とする。)には、細孔 径分布の極大値を有しなかった。また、Co添加量が多 すぎる炭化試料6、賦活試料12、炭化試料18、賦活 試料 2 4 については 2 0 ~ 4 0 n m 付近に細孔径分布の 極大値を有するが、細孔直径 $X \pm \alpha nm$ (3.0 $\leq X <$

10、 $\alpha = 1$. 0:該細孔直径の分布範囲とする。) に

は、細孔径分布の極大値を有しなかった。

 $[0\ 0\ 5\ 4]$

【表1】

20

(cc/g) (c	(cc/g) (cc/g)<	(cc/g) (cc/g) (x) (nf/g) C H N	本 国 本 国 日 日 日 日 日 日 日 日 日 日 日 日 日 日 日 日	の載	八卓 0 左	格	熱処理条件	細孔径分布の極大値における細と	網孔径分布の 網孔直径X± 網孔直径2.0~ 梅大値におけ1.0mの網孔6.0mの全メソ X網カ直径X 変積(V) パアな滝(Vo)	細孔直径5.0~ 50nm の全メン ポア容緒(Vo)	V1/V0	V1/V0 比表面積	段	元素分析值 (%)	色	X鏡 同定物
	0.0111 22 97.76 0.84 0.76 Co.048 0.0048 0.117 41.0 625 98.21 0.74 0.82 Co. 0.099 0.175 56.5 98.21 0.74 0.82 Co. 0.092 0.015 0.092 0.015 0.092 0.015 0.092 0.015 0.092 0.015 0.092 0.015 0.015 0.015 0.015 0.015 0.015 0.015 0.015 0.015 0.015 0.015 0.015 0.015 0.015 0.015 0.008 0.015 0.016 0.008 0.017 0.008 0.017 0.008 0.017 0.008 0.017 0.008 0.008 0.008 0.008 0.008 0.008 0.008 0.008 0.008 0.008 0.008 0.008 0.008 0.009 0.009 0.009 0.009 0.009 0.009 0.009 0.009 0.009 0.009 0.009 0.009 0.009 0.009 0.009 0.009 0.009	0.7	(重量部) (重量部) (温度×時間)	(重量部)			$\overline{}$	(nm)	(8/33)	(8/oo)	8	(m²/g)	ပ	н	z	
0.048 0.117 41.0 625 98.21 0.74 0.82 Co. 0.099 0.175 56.6 587 97.18 0.60 0.92 Co. 0.037 0.016 34.9 364 96.72 0.75 0.89 Co. 0.015 0.025 0.075 7.2 176 98.4 0.63 0.89 Co. 0.016 0.081 0.081 19.5 1230 94.3 1.51 0.72 Co. 0.017 0.082 17.3 919 96.3 1.45 0.79 Co. 0.017 0.084 16.7 830 96.31 1.45 0.79 Co. 0.014 0.084 16.7 830 96.32 1.45 0.79 Co. 0.046 0.103 44.7 181 99 0.43 0.62 Co. 0.083 0.234 37.1 967 98.9 0.52 0.43 Co. 0.	0.099 0.117 41.0 625 98.21 0.74 0.82 Co. 0.099 0.175 56.6 587 97.18 0.50 0.92 Co. 0.025 0.092 27.2 176 96.34 0.63 0.89 Co. 0.002 27.2 176 96.34 0.63 0.89 Co. 0.016 0.082 19.5 1250 94.39 1.50 0.72 Co. 0.017 0.080 21.3 929 96.21 1.45 0.79 Co. 0.014 0.0084 16.7 830 96.32 1.45 0.79 Co. 0.008 0.304 16.7 830 96.32 1.45 0.79 Co. 0.008 0.304 16.7 830 96.32 1.45 0.79 Co. 0.008 0.304 16.7 830 96.32 1.65 0.68 Co. 0.008 0.304 37.1 967 94.98 1.61 0.67 Co. 0.008 0.304 37.1 967 98.9 0.45 0.45 0.68 Co. 0.008 0.201 39.8 850 96.3 1.65 0.51 Co. 0.003 0.308 38.3 1.709 96.2 1.65 0.51 Co. 0.105 0.308 38.3 1.507 97.70 1.51 0.54 Co. 0.132 0.532 20.9 1149 96.8 1.63 0.58 Co. 0.132 0.532 20.9 1149 96.8 1.65 0.53 Co. 0.132 0.532 20.9 1149 96.8 1.65 0.63 Co. 0.132 0.532 0.59 0.59 0.59 0.59 0.59 0.59 0.59 0.59	3.9 0.048 0.117 41.0 625 98.21 0.74 0.82 Co. 4.0 0.099 0.175 56.6 587 97.18 0.60 0.92 Co. 4.0 0.025 0.037 0.106 34.9 364 96.72 0.75 0.86 Co. 4.0 0.025 0.0075 27.2 176 96.34 0.63 0.89 Co. 4.4 0.017 0.080 21.3 929 96.21 1.45 0.79 Co. 4.9 0.014 0.0084 16.7 830 95.32 1.45 0.79 Co. 0.08 0.008 0.173 919 96.82 1.45 0.79 Co. 0.08 0.008 0.103 1.47 0.94 Co. 0.008 0.103 1.47 0.94 Co. 0.008 0.103 1.47 0.008 0.103 1.47 0.008 0.103 1.47 0.008 0.103 1.47 0.008 0.103 1.47 0.008 0.103 1.47 0.008 0.103 1.47 0.008 0.103 1.47 0.008 0.103 1.47 0.008 0.100 1.47 0.008 0.100 1.47 0.008 0.100 0.100 1.47 0.008 0.100 0	13	On no	0.2		N	0.7	1_	0,111]	22	97.76	0.84	0.76	ပ္ပ
0.099 0.175 56.6 587 97.18 0.60 0.92 Co. 0.037 0.106 34.9 364 96.72 0.75 0.86 Co. 0.025 0.037 27.2 176 98.42 0.63 0.89 Co. 0.016 0.081 0.081 1090 95.31 1.45 0.78 Co. 0.017 0.082 21.3 929 96.21 1.45 0.78 Co. 0.013 0.076 17.3 919 96.63 1.47 0.94 Co. 0.014 0.084 16.7 830 96.32 1.65 0.68 Co. 0.014 0.084 16.7 830 96.32 1.46 0.79 Co. 0.046 0.103 44.7 1610 89 0.62 0.68 Co. 0.083 0.234 37.1 967 98.4 0.71 0.68 Co. 0.080 0.201 39.8 14.6 97.4 0.71 0.60 Co. 0.080	0.099 0.175 56.6 587 97.18 0.60 0.92 Co. 0.025 0.087 27.2 176 96.72 0.75 0.86 Co. 0.025 0.082 27.2 176 98.34 0.63 0.89 Co. 0.016 0.081 1050 95.90 1.53 0.67 Co. 0.017 0.082 19.5 1239 96.31 1.59 0.67 Co. 0.017 0.082 21.3 929 96.21 1.45 0.79 Co. 0.017 0.084 16.7 830 96.31 1.45 0.79 Co. 0.013 0.084 16.7 830 96.31 1.45 0.79 Co. 0.084 0.103 44.7 1510 98.9 0.43 0.68 Co. 0.083 0.204 37.1 96.3 1.61 Co. 0.68 Co. 0.089 0.334 29.3 1415 98.4 0.71 Co. 0.68 Co. 0.080 0.201 34.3 <t< td=""><td>4.0 0.099 0.175 56.6 587 97.18 0.60 0.92 Co. 0.037 0.035 0.106 34.9 364 96.72 0.75 0.88 Co. 0.037 0.025 0.087 27.2 176 96.34 0.63 0.89 Co. 0.025 0.014 0.081 15.3 1230 95.31 1.50 0.014 0.082 1.3 929 96.21 1.45 0.79 Co. 0.014 0.0084 16.7 830 96.32 1.56 0.68 Co. 0.08 0.008 0.103 1.47 0.94 Co. 0.008 0.103 1.47 0.94 0.0 0.008 0.103 1.47 0.94 0.04 0.008 0.103 1.47 0.94 0.04 0.008 0.103 1.47 0.94 0.04 0.008 0.103 1.47 0.94 0.04 0.008 0.103 1.47 0.94 0.04 0.008 0.100 1.47 0.100 0.40 0.008 0.100 1.47 0.100 0.40 0.100 0.100 1.17 0.000 0.100 0.</td><td>2 11000CX5H級代</td><td></td><td></td><td></td><td></td><td>3.0</td><td></td><td>0.117</td><td></td><td>625</td><td>98.21</td><td>0.74</td><td>0.82</td><td>ර</td></t<>	4.0 0.099 0.175 56.6 587 97.18 0.60 0.92 Co. 0.037 0.035 0.106 34.9 364 96.72 0.75 0.88 Co. 0.037 0.025 0.087 27.2 176 96.34 0.63 0.89 Co. 0.025 0.014 0.081 15.3 1230 95.31 1.50 0.014 0.082 1.3 929 96.21 1.45 0.79 Co. 0.014 0.0084 16.7 830 96.32 1.56 0.68 Co. 0.08 0.008 0.103 1.47 0.94 Co. 0.008 0.103 1.47 0.94 0.0 0.008 0.103 1.47 0.94 0.04 0.008 0.103 1.47 0.94 0.04 0.008 0.103 1.47 0.94 0.04 0.008 0.103 1.47 0.94 0.04 0.008 0.103 1.47 0.94 0.04 0.008 0.100 1.47 0.100 0.40 0.008 0.100 1.47 0.100 0.40 0.100 0.100 1.17 0.000 0.100 0.	2 11000CX5H級代					3.0		0.117		625	98.21	0.74	0.82	ර
0.037 0.106 34.9 364 96.72 0.75 0.89 Co. 0.025 0.081 27.2 176 96.34 0.63 0.89 Co. 0.016 0.082 18.5 1230 94.34 0.63 0.89 Co. 0.016 0.082 18.5 1230 94.39 1.51 0.77 Co. 0.013 0.075 17.3 919 96.81 1.45 0.79 Co. 0.014 0.084 16.7 830 96.31 1.45 0.79 Co. 0.014 0.084 16.7 830 96.32 1.45 0.79 Co. 0.046 0.078 0.078 1.47 1.41 0.94 Co. 0.083 0.224 37.1 967 98.9 0.52 0.49 Co. 0.080 0.201 39.3 14.6 97.9 0.56 Co. Co. 0.081 0.201 39.3	0.025 0.106 34.9 364 96.72 0.75 0.86 0.092 0.025 0.092 27.2 176 96.34 0.63 0.89 Co 0.089 Co 0.016 0.081 19.5 1230 94.39 1.59 0.67 Co 0.01 Co 0.017 0.082 21.3 929 96.21 1.45 0.72 Co 0.08 Co 0.013 0.076 17.3 919 96.69 1.45 0.79 Co 0.08 Co 0.013 0.078 16.7 830 96.32 1.65 0.68 Co 0.08 Co 0.014 0.078 44.7 186 99 0.43 1.61 0.67 Co 0.09 Co 0.083 0.224 37.1 967 99.3 1.61 0.67 Co 0.09 Co 0.089 0.234 37.1 967 99.0 Co 0.09 Co 0.09 Co 0.00 Co 0.080 0.204 37.1 96.3 0.65 0.51 Co 0.00 Co 0.081 0.204 37.3 1709 96.2 1.65 0.65 Co 0.01 Co 0.035 0.043 29.8 127.2 97.4 1.51 0.54 Co 0.01 C	4.2 0.037 0.106 34.9 36.4 96.72 0.75 0.86 Co. 4.0 0.025 0.097 27.2 176 96.34 0.63 0.89 Co. 6.092 27.2 176 96.34 0.63 0.89 Co. 6.081 0.001	フェノーバ 100 5	100	S	1000℃×5H軟化		4.0		0.175			97.18	0.60	0.92	
0.025 0.092 27.2 176 96.34 0.63 0.89 Co 0.015 0.081 0.081 155 98.74 0.53 0.67 Co 0.07 0.082 21.3 929 96.21 1.45 0.72 Co 0.07 0.078 21.3 929 96.21 1.45 0.79 Co 0.078 0.078 1.73 919 96.21 1.45 0.79 Co 0.08 0.078 0.078 1.47 96.3 1.45 0.79 0.08 0.098 0.098 0.03 0.098 0.049 <td>0.025 0.092 27.2 176 96.34 0.63 0.89 Co. 0.015 0.081 155 98.74 0.53 0.67 Co. 0.08 Co. 0.08 Co. 0.09 0.08 0.09 0.08 Co. 0.09 0.0</td> <td>4.0 0.025 0.092 27.2 176 96.34 0.63 0.89 Co</td> <td> 100 10 10 10 </td> <td>100</td> <td>01</td> <td>1000℃×5H取化</td> <td></td> <td>4.2</td> <td></td> <td>0.106</td> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> <td>0.86</td> <td></td>	0.025 0.092 27.2 176 96.34 0.63 0.89 Co. 0.015 0.081 155 98.74 0.53 0.67 Co. 0.08 Co. 0.08 Co. 0.09 0.08 0.09 0.08 Co. 0.09 0.0	4.0 0.025 0.092 27.2 176 96.34 0.63 0.89 Co	100 10 10 10	100	01	1000℃×5H取化		4.2		0.106					0.86	
	0.075 155 98.74 0.53 0.67 Co 0.016 0.082 19.5 1230 94.39 1.51 0.72 Co 0.017 0.080 21.3 929 96.51 1.45 0.79 Co 0.013 0.075 17.3 919 96.69 1.45 0.79 Co 0.014 0.078 17.3 919 96.69 1.47 0.94 Co 0.014 0.078 17.3 919 96.69 1.47 0.94 Co 0.096 0.103 44.7 1510 98.9 0.43 0.52 Co 0.098 0.334 29.3 1415 98.9 0.52 0.49 Co 0.083 0.224 37.1 967 98.0 0.51 0.68 Co 0.080 0.201 39.8 850 0.55 0.51 0.68 Co 0.080 0.201 39.8 850 0.55 0.51 0.65 0.51 Co 0.081 0.102 34.3 1709 96.2 1.65 0.52 Co 0.015 0.102 34.3 1709 96.2 1.65 0.52 Co 0.111 0.538 38.3 1567 97.9 1.65 0.65 Co 0.111 0.538 20.9 1.149 96.8	075 155 98.74 0.53 0.67 Co. 0.082 19.5 1.090 95.30 1.51 0.72 Co. 0.082 19.5 12.30 95.31 1.45 0.79 Co. 0.084 16.7 17.3 919 96.63 1.47 0.79 Co. 0.084 16.7 830 96.32 1.45 0.79 Co. 0.095 17.3 919 96.63 1.47 0.79 Co. 0.096 1.47 1810 98.8 1.67 Co. 0.68 Co. 0.096 1.47 1610 88.9 0.52 O. 0.49 Co. 0.097 1.48 98.4 0.71 O. 0.51 Co. 0.51 Co. 0.098 1.098 98.4 0.71 O. 0.51 Co. 0.51 Co. 0.009 1.75 97.3 0.55 Co. 0.51 Co. 0.51 Co. 0.00 1.70 97.4 1.50 O.52 Co. 0.51 Co. 0.52 Co. 0.00 1.70 97.4 1.53 O.52 Co. 0.52 Co. </td <td>100</td> <td>9</td> <td>9</td> <td></td> <td></td> <td>4.0</td> <td></td> <td>0.092</td> <td></td> <td>176</td> <td>96.34</td> <td></td> <td>68.0</td> <td>දි</td>	100	9	9			4.0		0.092		176	96.34		68.0	දි
0.081 1090 95.90 1.51 0.72 Co.0 0.016 0.082 19.5 1230 94.39 1.51 0.72 Co.0 0.013 0.075 17.3 929 96.21 1.45 0.79 Co.0 0.014 0.084 16.7 830 95.21 1.47 0.94 Co.0 0.046 0.095 0.096 1.6.7 830 0.43 0.52 Co.0 0.046 0.103 44.7 1610 98.9 1.61 0.68 Co.0 0.083 0.224 37.1 967 98.9 0.52 0.49 Co. 0.083 0.201 39.8 850 98.4 0.71 0.60 Co. 0.080 0.201 39.8 850 9.65 0.65 Co. 0.080 0.201 39.8 850 9.65 0.65 Co. 0.080 0.0105 1.79	0.016 0.081 — 1090 95.30 1.51 0.72 Co.0 0.017 0.082 21.3 929 96.21 1.45 0.78 Co.0 0.01 0.08 0.08 0.08 0.08 0.08 0.08 0.08 0.08 0.09	.081 .081 .009 95.90 1.51 0.72 Co. 0.00 .082 21.3 94.39 1.65 0.68 Co. 0.00 0.075 0.73 Co. 0.00 0.08 Co. 0.00 Co. 0.00 Co. 0.00 0.09 Co. 0.00 <		02	02			34.8		0.075		155	98.74		0.67	උ
0.016 0.082 19.5 1230 94.39 1.69 0.68 Co 0.017 0.080 21.3 929 96.21 1.45 0.79 Co 0.014 0.084 16.7 830 96.32 1.65 0.68 Co 0.046 0.103 44.7 1610 98.9 0.43 0.52 Co 0.083 0.224 37.1 967 98.9 0.55 0.49 Co 0.083 0.224 37.1 967 98.9 0.55 0.51 Co 0.080 0.201 39.8 850 98.4 0.71 0.60 Co 0.035 0.105 0.105 0.105 0.51 Co 0.036 38.3 1567 97.70 1.56 0.55 Co 0.132 0.443 29.8 1272 96.8 Co 0.132 0.443 29.8 1272 96.8 Co 0.112 0.453 0.55 Co 0.113 0.453 0.55 Co	0.016 0.082 19.5 1230 94.38 1.69 0.68 Co 0.017 0.080 21.3 929 96.21 1.45 0.79 Co 0.014 0.084 16.7 830 96.32 1.65 0.68 Co 0.0046 0.103 44.7 1510 98.9 0.43 0.52 Co 0.083 0.224 37.1 967 98.9 0.55 0.49 Co 0.080 0.201 39.8 850 98.4 0.71 0.66 Co 0.035 0.105 74.9 96.2 1.65 0.55 Co 0.111 0.532 20.9 1149 96.2 1.65 0.55 Co 0.132 0.443 29.8 1272 97.7 1.51 0.54 Co 0.111 0.535 20.9 1149 96.8 1.65 0.55 Co	.082 19.5 1220 94.39 1.68 0.68 Co. .080 21.3 929 96.21 1.45 0.79 Co. .084 16.7 839 96.32 1.45 0.79 Co. .084 16.7 839 96.32 1.45 0.79 Co. .086 16.7 678 94.98 1.61 0.67 Co. .096 — 678 94.98 1.61 0.67 Co. .103 44.7 1510 98.9 0.55 0.49 Co. .224 37.1 967 98.9 0.56 0.51 Co. .109 — 746 97.9 0.56 0.58 Co. .100 — 1779 96.2 1.66 0.56 Co. .100 — 1779 96.2 1.66 0.53 Co. .443 29.8 1.770 1.51 0.54 Co. 1.58	7 100 0.2 800℃×1H賦活	0.2	0.2			1.6		0.081	•	1090	95.90	1.51	0.72	ද
0.017 0.080 21.3 929 96.21 1.45 0.79 Co 0.013 0.075 17.3 919 96.81 1.45 0.79 Co 0.014 0.084 16.7 830 96.32 1.65 0.68 Co 0.046 0.103 44.7 1510 98.9 0.52 0.49 Co 0.098 0.224 37.1 967 98.9 0.55 0.49 Co 0.080 0.201 39.8 850 98.4 0.71 0.60 Co 0.036 0.105 0.105 34.3 1709 98.2 1.65 0.55 Co 0.036 0.201 39.8 850 98.4 0.71 0.60 Co 0.036 0.201 34.3 1709 96.2 1.65 0.55 Co 0.037 0.132 0.443 29.8 1272 97.70 1.51 0.54 Co 0.132 0.443 29.8 1272 97.71 1.53 0.58 Co 0.111 0.352 20.9 1149 96.8 1.63 0.58 Co	0.017 0.080 21.3 929 96.21 1.45 0.79 Co 0.013 0.075 17.3 919 96.21 1.45 0.79 Co 0.014 0.078 ————————————————————————————————————	.080 21.3 929 96.21 1.45 0.79 Co. .075 17.3 919 96.21 1.45 0.84 Co. .084 16.7 678 94.98 1.61 0.84 Co. .096 14.7 1486 94.98 1.61 0.67 Co. .103 44.7 1510 88.9 0.52 Co. Co. .224 37.1 96.7 98.9 0.52 Co. Go. Co. .201 39.8 850 98.4 0.71 0.60 Co.	8 100 1 800℃×1H電流	П	П	800C×1H實施		4.2		0.082		1230	94.39	1.59	0.68	ද
0.013 0.075 17.3 919 95.69 1.47 0.94 Co 0.014 0.084 16.7 830 95.32 1.65 0.68 Co 0.096 0.096 1.61 0.67 Co 0.083 0.224 37.1 967 98.9 0.52 0.52 Co 0.080 0.201 39.8 850 98.4 0.71 0.60 Co 0.080 0.201 39.8 850 98.4 0.71 0.60 Co 0.035 0.105 0.105	0.013 0.075 17.3 919 95.69 1.47 0.84 Co 0.014 0.084 16.7 830 95.32 1.55 0.68 Co 0.098 0.334 29.3 1415 98.9 0.52 0.49 Co 0.083 0.224 37.1 967 98.9 0.55 0.49 Co 0.083 0.201 39.8 850 98.4 0.71 0.60 Co 0.080 0.201 39.8 150 98.9 0.55 0.51 Co 0.005 0.105 746 97.9 0.65 0.58 Co 0.107 34.3 1709 96.2 1.65 0.55 Co 0.132 0.443 29.8 1272 97.4 1.53 0.53 Co 0.131 0.532 20.9 1449 96.8 1.63 0.58 Co 0.132 0.443 29.8 1272 97.4 1.53 0.53 Co	.075 17.3 919 95.69 1.47 0.94 Co. .084 16.7 830 96.53 1.56 0.68 Co. .096 .148 91 0.43 0.57 Co.	フェノーバ	100	ī.	800℃×11票部		4.4		0.080		626		1.45	0.79	දි
0.014 0.084 16.7 830 95.32 1.55 0.68 Co-0.096 0.096 0.096 0.334 29.3 1415 99. 0.52 0.49 Co-0.083 0.224 37.1 967 98.9 0.52 0.49 Co-0.083 0.224 37.1 967 98.9 0.52 0.49 Co-0.083 0.201 39.8 850 98.4 0.71 0.60 Co-0.085 0.105 0.	0.014 0.064 16.7 830 96.32 1.55 0.68 Co- 0.085 0.034 44.7 1510 98.9 0.43 0.52 Co- 0.083 0.224 37.1 967 98.9 0.55 0.49 Co- 0.083 0.224 37.1 967 98.9 0.55 0.49 Co- 0.085 0.201 39.8 850 98.4 0.71 0.60 Co- 0.086 0.201 39.8 850 98.4 0.71 0.60 Co- 0.096 0.109	.084 16.7 830 95.32 1.55 0.68 Co. 0.00 .096	4 100 100 10	100	01	800℃×1上資油		4.3		0.075		919		1.47	9.0	දු
	0.078 678 94.98 1.61 0.677 Co. 0.096 1.486 99 0.43 0.52 Co. 0.083 0.234 29.3 1415 98.9 0.43 0.52 Co. 0.083 0.224 37.1 967 98.9 0.55 0.68 Co. 0.083 0.224 37.1 967 98.9 0.56 0.68 Co. 0.109 746 97.9 0.65 0.68 Co. 0.109 746 97.9 0.65 0.68 Co. 0.035 0.102 34.3 1709 96.2 1.66 0.65 Co. 0.141 0.368 38.3 1567 97.70 1.51 0.54 Co. 0.132 0.443 29.8 1272 97.4 1.53 0.68 Co. 0.111 0.532 20.9 1149 96.8 1.63 0.63 0.63	078 678 94.98 1.61 0.677 (c) 0.095 44.7 1436 99 0.43 0.52 (c) 2.24 37.1 98.9 0.43 0.52 (c) 2.24 37.1 98.9 0.45 0.52 (c) 2.01 39.3 1415 98.9 0.55 (c) 0.65 (c) 2.01 39.8 167 98.9 0.71 (c) (c) 0.60 (c) 1.02 34.3 1709 96.2 1.65 (c) 0.52 (c) 1.02 34.3 1709 96.2 1.65 (c) 0.52 (c) 1.38 38.3 1567 97.7 1.51 (c) 0.54 (c) 1.43 29.8 1272 97.4 1.53 (c) 0.54 (c) 1.53 20.9 1149 96.8 1.65 (c) 0.68 (c) 1.65 96.6 1.56 (c) 0.63 (c) 0.63 (c)	100 50	20	20			4.9		0.084		830	95.32	1.55	0.68	ී
0.096 44.7 1486 99 0.43 0.52 Co 0.046 0.103 44.7 1510 98.9 0.43 0.52 Co 0.083 0.224 37.1 967 98.9 0.45 0.49 Co. 0.080 0.201 39.8 850 98.4 0.71 0.68 Co. 0.080 0.201 39.8 850 98.4 0.71 0.60 Co. 0.095 0.109 746 97.9 0.65 Co. 0.60 Co. 0.035 0.105 1759 96.2 1.56 O.52 Co. 0.52 Co. 0.132 0.368 38.3 1567 97.70 1.51 O.54 Co. 0.52 Co. 0.131 0.532 20.9 1149 96.8 1.63 O.53 Co. 0.63 Co. 0.11 0.635 0.635 0.63 Co. 0.63 Co. 0.63 Co.	0.096 4.7 1486 99 0.43 0.52 Co 0.083 0.334 29.3 1415 98.7 0.45 0.68 Co. 0.083 0.224 37.1 967 98.9 0.55 0.49 Co. 0.083 0.201 39.8 850 98.4 0.71 Co. 0.68 Co. 0.080 0.201 39.8 860 98.4 0.71 Co. 0.60 Co. 0.035 0.105 — 1759 97.1 0.65 Co. 0.00 Co. 0.141 0.368 38.3 1567 97.70 1.51 Co. 0.65 Co. 0.132 0.443 29.8 1272 97.4 1.53 Co. 0.68 Co. 0.111 0.532 20.9 1149 96.8 1.63 Co. 0.63 Co. 0.111 0.532 20.9 1.66 96.6 1.66 0.63 Co.	.096 .4.7 1486 99 (0.43) 0.52 Co. .103 44.7 1510 98.9 (0.43) 0.52 Co. .224 37.1 1415 98.9 (0.45) 0.68 Co. .201 39.8 37.1 96.7 (0.45) 0.68 Co. .109 ————————————————————————————————————	2	22	22			31.5	•	0.078		678	8	1.61	0.67	දු
0.046 0.103 44.7 1510 98.9 0.52 0.49 Co. 0.098 0.334 29.3 1415 98.7 0.45 0.68 Co. 0.083 0.224 37.1 967 98.9 0.55 0.49 Co. 0.080 0.201 39.8 850 98.4 0.71 0.60 Co. 0.109	0.046 0.103 44.7 1510 98.9 0.52 0.49 Co. 0.098 0.234 29.3 1415 98.7 0.45 0.68 Co. 0.083 0.201 39.8 860 98.4 0.71 0.60 Co. 0.035 0.105 —— 0.105 —— 1759 97.3 0.65 0.58 Co. 0.131 0.368 38.3 1567 97.70 1.56 0.55 Co. 0.132 0.443 29.8 1272 97.4 1.55 0.55 Co. 0.111 0.532 20.9 1149 96.8 1.63 0.58 Co. 0.111 0.532 20.9 1149 96.8 1.63 0.58 Co. 0.111 0.532 20.9 1149 96.8 1.65 0.65 Co. 0.111 0.532 20.9 1149 96.8 1.65 0.65 Co. 0.111 0.532 20.9 1149 96.8 1.65 0.65 Co. 0.111 0.532 20.9 1149 96.8 1.65 0.63 Co. 0.111 0.532 20.9 1149 96.8 1.65 0.63 Co. 0.111 0.535	103 44.7 1510 98.9 0.52 0.49 Co. 334 29.3 1415 98.7 0.45 0.68 Co. 224 37.1 967 98.4 0.56 0.51 Co. 109 ————————————————————————————————————		0.2	0.2	_	_	8.0		0.095	Ĺ	1486		_	0.52	ပိ
0.098 0.334 29.3 1415 98.7 0.45 0.68 Co. 0.083 0.224 37.1 967 98.9 0.55 0.51 Co 0.080 0.201 39.8 860 98.4 0.71 0.60 Co 0.109 0.109 0.109 0.109 0.109 0.109 0.132 0.43 1779 96.2 1.65 0.55 Co 0.132 0.443 29.8 1272 97.4 1.53 0.55 Co 0.131 0.532 20.9 1149 96.8 1.63 0.58 Co 0.11 0.535 20.9 1149 96.8 1.65 0.63 Co	0.098 0.334 29.3 1415 98.7 0.45 0.68 Co. 0.083 0.224 37.1 967 98.9 0.55 0.51 Co. 0.080 0.201 39.8 850 98.4 0.71 0.60 Co. 0.035 0.105 ————————————————————————————————————	1415 98.7 0.45 0.68 Co. 224 37.1 967 98.9 0.55 0.51 Co. 109	100	=	=	_		4.0		0.103					0.49	ර ර
0.083 0.224 37.1 967 98.9 0.56 0.51 Co 0.080 0.201 39.8 850 98.4 0.71 0.60 Co 0.109 746 97.9 0.65 0.58 Co 0.105 0.105 34.3 1709 96.2 1.65 0.65 Co, 0.141 0.368 38.3 1567 97.0 1.51 0.54 Co, 0.132 0.443 29.8 1272 97.4 1.53 0.55 Co, 0.113 0.532 20.9 1149 96.8 1.63 0.58 Co, 0.114 0.535 20.9 1149 96.8 1.63 0.58 Co, 0.117 0.535 20.9 1149 96.8 1.63 0.58 Co,	0.083 0.224 37.1 967 98.9 0.56 0.51 Co 0.080 0.201 39.8 850 98.4 0.71 0.60 Co 0.035 0.105 1759 96.2 1.56 0.58 Co 0.132 0.443 29.8 1272 97.70 1.51 0.54 Co 0.111 0.532 20.9 1149 96.8 1.65 0.63 Co	224 37.1 967 98.9 0.56 0.51 Co 201 39.8 860 98.4 0.71 0.60 Co .109 34.3 1779 96.2 1.65 0.52 Co .138 38.3 1567 97.70 1.51 0.54 Co .532 20.9 1149 96.8 1.63 0.55 Co .535 20.9 1149 96.8 1.63 0.55 Co .535 20.9 1149 96.8 1.63 0.55 Co .635 .635 Co	経	511	511	_		4.0		0.334				0.45	0.68	S S
0.080 0.201 39.8 850 98.4 0.71 0.60 Co 0.109 1759 97.1 0.65 0.58 Co 0.035 0.102 34.3 1709 96.2 1.65 0.65 Co. 0.141 0.368 38.3 1567 97.70 1.151 0.54 Co. 0.132 0.443 29.8 1272 97.4 1.53 0.54 Co. 0.111 0.532 20.9 1149 96.8 1.63 0.58 Co. 0.111 0.535 20.9 1149 96.8 1.63 0.58 Co.	0.080 0.201 39.8 850 98.4 0.71 0.60 Co 0.109 1759 97.1 1.55 0.58 Co 0.035 0.102 34.3 1779 96.2 1.65 0.55 Co 0.132 0.443 29.8 1272 97.4 1.63 0.65 Co 0.111 0.532 20.9 1149 96.8 1.63 0.58 Co 0.131 0.532 20.9 1149 96.8 1.63 0.58 Co	201 39.8 850 98.4 0.71 0.60 Co 109 74.5 1759 97.7 1.55 0.52 Co 1.02 34.3 1779 96.2 1.65 0.65 Co 1.368 38.3 1567 97.70 1.51 0.54 Co 1.352 20.9 1149 96.8 1.63 0.53 Co 1.352 20.9 1149 96.8 1.63 0.53 Co 1.355 20.9 1149 96.8 1.63 0.53 Co	後粒子 100 1	101	101	_		3.6		0.224				0.55	0.51	පි
		.109	100 501			1000℃×5H级化		4.0		0.201				0.71	0.00	ප
0.105 —— 1759 97 1.56 0.52 Co 0.035 0.102 34.3 1709 96.2 1.65 0.65 Co. 0.141 0.368 38.3 1567 97.70 1.51 0.54 Co. 0.132 0.443 29.8 1272 97.4 1.53 0.54 Co. 0.111 0.532 20.9 1149 96.8 1.63 0.58 Co.	0.035 0.105 —— 1759 97 1.55 0.52 Co 0.035 0.102 34.3 1709 96.2 1.65 0.65 Co. 0.132 0.443 29.8 1272 97.4 1.63 0.65 Co. 0.111 0.532 20.9 1149 96.8 1.63 0.68 Co. 0.131 0.635 —— 1055 96.6 1.56 0.63 Co.	105 —— 1759 97 1.55 0.52 Co 1.02 34.3 1709 96.2 1.65 0.65 Co, 1.38 38.3 1567 97.70 1.51 0.54 Co, 1.532 20.9 1149 96.8 1.63 0.58 Co 1.535 20.9 1149 96.8 1.63 0.58 Co 1.535 20.9 1169 96.8 1.65 0.63 Co	18 100 70 1000 ご 大日 100 1000 100 100 100 100 100 100 100 1			1000℃×5H版化		40.0		0.109	-	746	97.9	0.65	0.58	ප
0.035 0.102 34.3 1709 96.2 1.65 0.55 Co. 0.141 0.368 38.3 1567 97.70 1.51 0.54 Co. 0.132 0.443 29.8 1272 97.4 1.53 0.53 Co. 0.111 0.532 20.9 1149 96.8 1.63 0.58 Co. 0.635 — 1056 96.6 1.65 0.63 Co.	0.035 0.102 34.3 1709 96.2 1.65 0.65 Co. 0.141 0.368 38.3 1567 97.70 1.51 0.54 Co. 0.132 0.443 29.8 1272 97.4 1.63 0.63 Co. 0.111 0.532 20.9 1149 96.8 1.63 0.68 Co. 0.111 0.635 — 1055 96.6 1.56 0.63 Co.	(102) 34.3 1709 96.2 1.65 0.65 Co. (138) 38.3 1567 97.70 1.51 0.54 Co. (132) 29.8 1272 97.4 1.53 0.53 Co. (135) 20.9 1149 96.8 1.63 0.58 Co. (135) 20.9 1149 96.8 1.65 0.63 Co. (135)	100 0.2	0.3	0.3			1.7		0.105			97	_	0.52	; පි
0.141 0.368 38.3 1567 97.70 1.51 0.54 Co. 0.132 0.443 29.8 1272 97.4 1.53 0.53 Co 0.111 0.532 20.9 1149 96.8 1.63 0.58 Co 0.635 — 1056 96.6 1.65 0.63 Co	0.141 0.368 38.3 1567 97.70 1.51 0.54 Co. 0.132 0.443 29.8 1272 97.4 1.53 0.53 Co. 0.111 0.532 20.9 1149 96.8 1.63 0.68 Co 0.635 1055 96.6 1.56 0.63 Co.	38.3 1567 97.70 1.51 0.54 Co. 1.52 20.9 1149 96.8 1.65 0.63 Co. 1.535 20.9 1166 96.6 1.55 0.63 Co. 1.535 20.9 1066 96.6 1.55 0.63 Co. 1.535		_	_	800℃×11類和		4.0		0.102			96.2		0.65	ර ර
0.132 0.443 29.8 1272 97.4 1.53 0.111 0.532 20.9 1149 96.8 1.63 0.635 1056 96.6 1.55	0.132 0.443 29.8 1272 97.4 1.53 0.111 0.532 20.9 1149 96.8 1.63	1443 29.8 1272 97.4 1.53 1.532 20.9 1149 96.8 1.63 1.635 ————————————————————————————————————	永	ΙĠ	ΙĠ	800C×1元實和		4.0		0.368			97.70	_	0.54	ර ර
0.111 0.532 20.9 1149 96.8 1.63 0.635 1056 96.6 1.55	0.111 0.532 20.9 1149 96.8 1.63	.532 20.9 1149 96.8 1.63 .635 —— 1056 96.6 1.55	微粒子	01	01	800℃×1元野研		4.0		0.443				_	0.53	ප
0.635	0.635 1056 96.6 1.55	.635 1056 96.6 1.55	23 100 50 800℃X1H栽油	20	20			4.5		0.532				_	0.58	දි
	X:酷孔直径 3点X<10 : ************************************		•	2	2	800C×1E数部		23,4		0.635		1056	_	1.55	0.63	S

【0055】実施例2

実施例1と同様の粒状フェノール樹脂100重量部に対 し、Co換算で5重量部の添加量となる様に濃度を調整 した塩化コバルト水溶液を加え、ミキサーでよく混合し た後、大気中、110℃で24時間乾燥させた後、電気 炉にて窒素ガス雰囲気中で50℃/時間の昇温速度で所 定の温度まで昇温し、続いて該温度で、窒素/水蒸気 (=1/1)混合ガス雰囲気下1時間賦活し、その後冷 却して、400℃賦活試料(賦活試料25)、600℃ 賦活試料(賦活試料26)、700℃賦活試料(賦活試 料27)、1000℃賦活試料(賦活試料28)を試作 50 000℃賦活の賦活試料28、および800℃炭化の炭

40 した。また、窒素ガス雰囲気中、50℃/時間の昇温速 度で所定の温度まで昇温し、該温度で5時間保持して炭 化した後、冷却して600℃炭化試料(炭化試料2 9)、800℃炭化試料(炭化試料30)、1500℃ 炭化試料(炭化試料31)を試作した。各試料の一部 は、希硝酸にて洗浄後、よく水洗し、残留Coを除去し た。

【0056】上記の如くして作製した試料の、諸物性を 実施例1と同様に測定し、表2に示す。表2より700 ℃賦活の賦活試料27、800℃賦活の賦活試料9、1

化試料 30、1000℃炭化の炭化試料 3、1500℃炭化の炭化試料 31 において細孔直径 $X \pm \alpha$ nm (3.0 \leq X < 10、 $\alpha = 1$.0:該細孔直径の分布範囲とする。)に特異的な細孔径分布の極大値を有し、また、 V_1 V_0 も $20 \sim 56$ %を示すことが分かる。賦活温度が 400 $\mathbb C$ 、 600 $\mathbb C$ である賦活試料 25、賦活試料 26 および炭化温度が 600 $\mathbb C$ である炭化試料 29 では、熱処理温度が低く細孔形成が不十分でありメソポア領域に細孔が発達しなかった。

[0057]

【表2】

京祖	交延	Γ	Co溶加	熱処理条件	細孔径分布の	維孔質係X	布の 細孔 直径 X 細孔直径2.0~ V1/Vo 比表面積	V1/V0	比表面積	KIL KIL	元素分析館		図像と
			#		極大値におけ ±1.0m	+1.0nmの笛	umの第 E0umの 色メン				8	<u> </u>	<u> </u>
					ら笛 上 両名×	3) ボア容徴(Vo)			,	•		
	(無母紙)	3	(電量部)	(温度×時間)	(nn)	(8/cc)	(g/30)	B	(m/g)	ပ	н	z	
TC BANK! OF		100	4	共雄HIX 1,007	0.7		0.012		22	72.09	6.25	0.82 Co	.q
		2 5	, r	世生! X L C A ST	0.7		0.016	i i	86	83.56	4.93	0.93	۶.
石でする 石製造 27		2 0	. 14	700C×1K電和	4.0		0000		669	93.34	1.85	0.83 <u>Co,</u> C	<u>၂</u>
	7. //	, ,	ic.	が展出にXCLVX	4.4				929	96.21	1.45	0.79C	රී
86 英語狀態	東西	100	, LE	1000CX1HT	4.1	0.033		21.3	975	98.01	9.68	0.68 Co	Ņ
元本で 200 200 200 200 200 200 200 20	11/04	100	L.	عا	0.7				2	82.34	5.87	0.97 Co	,৭
2 TATE 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2		100	LE	NOOP X SH 多小	4.1	0.059	_	49.2	398	96.87	1.82	<u>ල</u> ල	ج.
子野性の		100	ייי פיי	1000CX5H那化	4.0	660'0	0.175	56.6	587	97.18	0.60	0.92 Co,C	C, c
那个野女 3.		100	, ro	1500C×5H変化	4,0	0.018		20.3	39	99.02	0.38	0.51 Co,C),C
						5X<10	;						
					VI:網孔直径X±1.0nmの細孔容積	±1.0nmの組入	を検						
					Vo:網孔直径2.0~60nmの全メンボノ谷根	7~60mmの代	シボン谷供						

【0058】実施例3

実施例1と同様の粒状フェノール樹脂100重量部に対し、金属換算で5重量部の添加量となる様に濃度を調整した塩化第二鉄水溶液を加え、ミキサーでよく混合し、大気中、110℃で24時間乾燥させた。乾燥させた試料を、電気炉にて窒素ガス雰囲気中で50℃/時間の昇温速度で900℃まで昇温し、該温度で5時間保持した後、冷却して炭化試料32を試作した。また、窒素ガス雰囲気中で炭化後、さらに、窒素/水蒸気(=1/1)10混合ガス雰囲気下で1時間賦活することにより賦活試料33を試作した。

【0059】また、同様に粒状フェノール樹脂100重量部に対し、金属換算で5重量部の添加量となる様に濃度を調整した硝酸マンガン水溶液を加え、ミキサーでよく混合し、大気中、110℃で24時間乾燥させた。乾燥させた試料を、電気炉にて窒素ガス雰囲気中で50℃/時間の昇温速度で900℃まで昇温し、該温度で5時間保持した後、冷却して炭化試料34を試作した。また、窒素ガス雰囲気中で炭化後、さらに、窒素/水蒸気20(=1/1)混合ガス雰囲気下で1時間賦活することにより賦活試料35を試作した。

【0060】また、同様に粒状フェノール樹脂100重量部に対し、金属換算で5重量部の添加量となる様に濃度を調整した硫酸クロム水溶液を加え、ミキサーでよく混合し、大気中、110℃で24時間乾燥させた。乾燥させた試料を、電気炉にて窒素ガス雰囲気中で50℃/時間の昇温速度で900℃まで昇温し、該温度で5時間保持した後、冷却して炭化試料36を試作した。また、窒素ガス雰囲気中で炭化後、さらに、窒素/水蒸気(=301/1)混合ガス雰囲気下で1時間賦活することにより賦活試料37を試作した。

【0061】上記の如くして作製した炭化試料32、賦活試料33、炭化試料34、賦活試料35、炭化試料36、賦活試料37の、細孔径分布、細孔容積、CHN元素分析、Cu-Kα線によるX線回折を測定した。それらの結果を表3に示す。CHN元素分析については希硝酸で洗浄した各試料の分析値であり、細孔径の解析、X線回折には未洗浄の試料を供した。

[0062]

40 【表3】

試料		炭化試料	賦活試料	炭化試料	賦活試料	炭化試料	賦活試料
P-41-1		32	33	34	35	36	37
原料				フェノー	ル樹脂		
201vd-1	(重量部)	100	100	100	100	100	100
金属添加量	金属種	F	'e	M	In .		
Amily savar —	(重量部)	5	5	5	5	5	5
热処理条件		炭化	賦活	炭化	賦活	炭化	践活
	(°C)	900	900	900	900	900	900
細孔径分布の極大値における細孔直径X	(nm)	3.0	3.1	3.7	3.8	4.7	4.8
細孔直径X±1.0nmの細孔容積(V1)	(cc/g)	0.041	0.062	0.059	0.082	0.082	0.089
細孔直径2.0~50nmの全メソポア容積(Vo)	(cc/g)	0.132	0.243	0.154	0.272	0.187	0.299
V1/V0	(%)	31.3	25.7	38.6	30.3	43.6	29.8
比表面積	(m/g)	65	930	75	940_	. 73	890
	С	96.23	95.01	96.82	95.13	97.10	95.45
元素分析値 (%)	H	1.08	1.23	1.11	1.26	1.05	1.32
727,777	N	0.35	0.38	0.29	0.37	0.31	0.35
X線同定物		Fe, C	Fe	Mn	Mn	Ct2O3	Cr2O3

X:細孔直径 3≤X<10V1:細孔直径X±1.0nmの細孔容積Vo:細孔直径2.0~50nmの全メソポア容積

【0064】比較例1

平均粒子径20μmの粒状フェノール樹脂(鐘紡株式会社製:ベルパールR800)を電気炉にいれ、窒素ガス雰囲気中で30℃/Hの昇温速度で所定の温度まで昇温し、該温度で5時間保持した後冷却して、700℃炭化試料(炭化比較試料38)、1000℃炭化試料(炭化比較試料39)を試作した。また、窒素/水蒸気(=1/1)混合ガス雰囲気中で所定の温度で1時間賦活することにより、800℃賦活(賦活比較試料40)、10*

*00℃賦活(賦活比較試料41)を試作した。実施例1 と同様にこれら比較試料の物性測定を行なった。その結 果を表4に示す。表4より、炭化比較試料38、炭化比 20 較試料39は、細孔直径2.0~50nmの細孔容積値 がそれぞれ0.028cm 3 /g、0.010cm 3 / gと小さくメソポアは殆ど形成されていない。また、細 孔直径 $X \pm \alpha$ n m (3.0 $\leq X < 10$ 、 $\alpha = 1.0$:該 細孔直径の分布範囲とする。)に細孔径分布の極大値は 認められなかった。また、賦活比較試料40、賦活比較 試料41は、比表面積値はそれぞれ965m²/g、1825m²/gと大きく、ミクロポアは発達しており、 細孔直径0.8nm付近に細孔径分布の極大値を有する が、細孔直径 $X \pm \alpha$ nm(3.0 $\leq X < 10$ 、 $\alpha = 1$. 30 0:該細孔直径の分布範囲とする。) に細孔径分布の極 大値は無かった。即ち、遷移金属化合物を添加していな いこれらの比較試料では細孔直径 $X \pm \alpha nm$ (3.0 \leq X < 10、 $\alpha = 1$. 0:該細孔直径の分布範囲とす る。)に細孔径分布の極大値を有するメソポアカーボン は得られないことが分かった。

[0065]

【表 4 】

試料			比較炭化試料 38	比較炭化試料 39	比較賦活試料 40	比較賦活試料 41
原料			00	フェノー		- 11
רייו <i>ע</i>		(重量部)	100	100	100	100
Ni添加量	- · · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	(重量部)	0	0	0	. 0
熱処理条件			700℃×5H炭化	1000℃×5H炭化	800℃×1H賦活	1000℃×1H賦活
細孔径分布の極大値におり		(nm)	0.7	0.7	0.8	0.8
細孔直径2.0~50nmの全	メンポア容積	(cc/g)	0.028	0.010	0.043	0.065
比表面積		(m/g)	15	27	965	1825
1011		С	94.57	98.76	95.91	
元素分析値	(%)	H	1.84	0.59	1.39	0.72
70/1/50 01 102		N	0.73	0.83	0.68	0.74
X線同定物			なし	なし	なし	なし

た。その後、大気中、110℃で24時間乾燥させた試料を電気炉にて、窒素ガス雰囲気中で30℃/時間の昇温速度で900℃まで昇温し、2時間保持することにより出発原料がヤシ殻炭、コークス、フェノール樹脂炭である各炭化試料42、炭化試料43、炭化試料44を試作した。炭化試料42~44の原料物性、試作試料の諸物性を表5に示す。表5より、出発原料の異なる各炭化*

*試料 42、炭化試料 43、炭化試料 44 においても細孔 直径が $X \pm \alpha nm$ (3. $0 \le X < 10$ 、 $\alpha = 1$. 0:該 細孔直径の分布範囲とする。)付近に細孔径分布の極大 値を有するメソポアカーボンを製造することができた。

22

[0067]

【表5】

試料			炭化試料	炭化試料	炭化試料
			42	43	44
		材	ヤシ殻炭	コークス	フェノール樹脂炭
	开	狱	破砕状	破砕状	円柱状
原料	サ	イズ	(500~2000 μ m)	$(500\sim 2000 \mu\mathrm{m})$	$(2mm \phi, 4\sim 8mmL)$
	比表面積	(m²/g)	950	23	12
		(重量部)	100	100	100
Cu添加量		(重量部)	2	2	2
熟処理条件		温度×時間)	900℃×2時間	900℃×2時間	900℃×2時間
細孔径分布の極大値にお	ける細孔直径と	(nm)	<u>5.</u> 3	3.6	4.2
細孔直径X±1.0nmの細孔	【容積(V1)	(cc/g)	0.108	0.029	0.090
細孔直径2.0~50nmの全	メソポア容積(V) (cc/g)	0.282	0.104	0.132
V1/V0		(%)	38.3	27.9	68.2
比表面積		(m²/g)	965	27	15
		С	93.58	95.36	96.72
元素分析値	(%)	H	1.32	1.27	0.97
		N	0.94	1.32	0.83
X線同定物			Cu	Cu, C	Cu, C

X:細孔直径 3≦X<10 V1:網孔直径X±1.0nmの細孔容積 Vo:網孔直径2.0~50nmの全メンポア容積

【0068】 実施例 5

カラムに充填したキレート樹脂(三菱化学製:CR-11)に1.0 mo1/1の塩化ニッケル水溶液を通液し、ニッケルイオンをイオン交換した後、110Cで12時間乾燥させた後、窒素雰囲気下、室温から所定の温度まで5C/分で昇温し、該温度で3時間保持することにより炭化温度400C試料(炭化試料45)、炭化温度600C試料(炭化試料46)、炭化温度700C試料(炭化試料49)を試作した。また、窒素雰囲気下、室温から5C/分で昇温し、二酸化炭素/窒素(=1/1)混合ガスの雰囲気下、所定の温度で1時間保持することにより、賦活温度700C(賦活試料50)、賦活温度800C(賦活試料51)を試作した。

【0069】また、カラムに充填した強塩基性陰イオン交換樹脂(三菱化学製:PA312L)に0.5mo1/1のタングステン酸ナトリウム水溶液を通液し、交換容量までタングステン酸イオンを吸着させ、イオン交換 40 し、110Cで12時間乾燥させた後、窒素雰囲気下、室温から所定の温度まで5C/分で昇温し、該温度で3時間保持することにより炭化温度600C試料(炭化試料52)、炭化温度800C試料(炭化試料53)、炭化温度900C試料(炭化試料54)を試作した。

【0070】また、カラムに充填したアミノリン酸基型キレート樹脂(住友化学工業製:C-467)に1.0mo1/1の硝酸銅水溶液を通液し、交換容量まで銅イオンを吸着させ、イオン交換し、110℃で12時間乾燥させた後、窒素雰囲気下、室温から所定の温度まで5℃/分で昇温し、該温度で3時間保持することにより炭化温度600℃試料(炭化試料55)、炭化温度800℃試料(炭化試料56)、炭化温度900℃試料(炭化30試料57)を試作した。

【0071】同様に、カラムに充填したアミノリン酸基型キレート樹脂(住友化学工業製:C-467)に1.0mol/lの塩化チタン水溶液を通液し、交換容量までチタンイオンを吸着させ、イオン交換し、110℃で12時間乾燥させた後、窒素雰囲気下、室温から所定の温度まで5℃/分で昇温し、該温度で3時間保持することにより炭化温度600℃試料(炭化試料58)、炭化温度800℃試料(炭化試料59)、炭化温度900℃試料(炭化試料60)を試作した。

【0072】試作した試料の製造条件と、X線回折の同定物、比表面積、細孔径分布、細孔容積等の諸性質を表6に、また、細孔径分布の一例を図2~5に示す。また、X線回折パターンの一例を図6に示す。

[0073]

【表6】

BC)6	金属	添加量	熱処理条件	細孔径分布の	細孔直径X±	細孔直径2.0~	Vi/Vo	比表面積	X線同定物
P 41 1				極大値におけ	1.0nmの細孔	50nmの全メソポ]	
	l			る細孔直径X	容積(V1)	ア容積(Vo)			į
	金属種	(重量部)	(温度×時間)	(nm)	(cc/g)	(cc/g)	(%)	(nf/g)	
炭化試料 48	Ni	28.0	400℃×3H炭化	0.62		0.041		191	
炭化試料 40	1	26.8				0.104		236	
炭化試料 47	Ni Ni	28.4	700℃×3H炭化	4.00	0.108	0.177	61.0		Ni, C
炭化試料 48	Ni	28.4	800℃×3H炭化	4.03	0.121	0.165	73.3		Ni, C
炭化試料 49	Ni	30.2	900℃×3H炭化	4.00	0.138	0.170	81.2		Ni, C
賦活試料 50		37.0	700℃×1H 武 活	3.96	0.167	0.222	75.2		NI, C
賦活試料 5	Ni	48.2			0.186		70.2		Ni_C
炭化試料 52		20.3	600℃×3H炭化	0.77		0.106			W16O40
炭化試料 53	w	18.2	800℃×3H炭化	4.22	0.113		71.5		WC
炭化試料 54	₩	23.6	900℃×3H炭化	4.18	0.125	0.172	72.7		WC
炭化試料 5	Cu	19.8		0.82		0.087			Cu
炭化試料 56	Cu	23.4	800℃×3H炭化	4.12	0.108	0.159	67.9		Cu3P
炭化試料 5%		25.2	900℃×3H炭化	3.96	0.125		76.7		СизР
炭化試料 58			600℃×3H炭化			0.121	Γ		Ti
炭化試料 59		26.3	800℃×3H炭化	4.04			78.8		TiO, TiN
炭化試料 60		21.2	900℃×3H炭化		0.139	0.198	70.2	1030	TiO2

X:細孔直径 3≤X<10 V1:細孔底径X±1.0nmの細孔容積 Vo:細孔直径2.0~50nmの全メンボア容積

【0074】表6より、添加する金属種が異なる場合で も、炭化温度が650℃より低い炭化試料45、炭化試 料46、炭化試料52、炭化試料55、炭化試料58で は、細孔径分布の極大値がそれぞれ0.8mm以下のミ クロポア側にあり、メソポア側に細孔径分布の極大値は なかった。これは、炭化温度が低いため、メソポア領域 の細孔形成が進まなかったのが原因と推測される。ま た、炭化試料47、炭化試料48、炭化試料49、炭化 試料53、炭化試料54、炭化試料56、炭化試料5 7、炭化試料59、炭化試料60、賦活試料50、賦活 試料51のように、700℃以上の炭化温度および賦活 温度で、細孔径分布の極大値が直径4nm付近に形成さ れ、また、細孔直径 $X \pm \alpha$ n m (3.0 $\leq X < 10$ 、 α =1.0:該細孔直径の分布範囲とする。)の細孔容積 が大きくなり、特異的な細孔径分布が形成されているこ とが分かる。また、図6より、X線回折の同定物の解析 結果で、700℃以上の炭化処理を行った炭化試料4 7、炭化試料49において、ニッケルのピークの他に、 $2\theta = 26^{\circ}$ 付近にグラファイトの結晶ピークが観察さ れた。これは、これらの試料が部分的に黒鉛化したメソ ポアカーボンであることを示す。一般に、炭化物が黒鉛 化するには1500℃~2000℃の高温が必要とされ るが、本発明では、700℃程度の低温炭化でも一部黒*40

★鉛化することが判明し、新規な炭素材料となり得ること が示唆される。また、炭化試料56、炭化試料57で 20 は、キレート樹脂のリン成分と銅が結合したリン化銅の 生成が認められた。

【0075】比較例2

セルロース系繊維に、リン酸アンモニウムを10重量% 含浸させ乾燥した後、窒素ガス雰囲気下、室温から90 0℃まで30℃/時間で昇温し、30分保持した後冷却 して炭素質繊維を得た。ついでこの炭素質繊維を水蒸気 /窒素(=1/1)混合ガス雰囲気下800℃で30分 保持し活性炭素繊維を得た。この活性炭素繊維の比表面 積は864m² /gであった。この活性炭素繊維を塩化 ニッケル水溶液に浸し、ニッケル換算で4.4重量%お よび29.6重量%添着させ、乾燥後、窒素ガス雰囲気 下、室温より600℃/時間の昇温速度で200℃から 水蒸気を導入して850℃で60分保持し、冷却後取り 出し、1規定塩酸で洗浄し水洗、乾燥して活性炭素繊維 を原料とする比較試料61、比較試料62を得た。これ らの比較試料の細孔径分布を図7に、細孔容積、比表面 積、X線回折による同定物を表7に示す。

[0076]

【表7】

試料	Ni添加量	細孔径分布の 極大値におけ	50nm の全メソ		X線同定物
	(重量部)	る細孔直径 (nm)	ポア容積(Ve) (cc/g)	(n³/g)	
比較試料 6 比較試料 6				925 615	

【0077】表7より、活性炭素繊維を原料とする比較 試料61、比較試料62では、Ni共存化で熱処理を行 っても、細孔直径 $X \pm \alpha$ n m (3.0 $\leq X < 10$ 、 $\alpha =$ 1.0:該細孔直径の分布範囲とする。)の範囲に細孔 径分布の極大値を有せず、また、図7より、シャープな 50 フミン酸(和光純薬、試験化学用)0.8gに0.1規

細孔径分布は認められず、ブロードな細孔径分布となっ た。

【0078】(フミン酸の吸着特性)

試験例 1

定NaOH50mlを加え、還流冷却しながら、沸騰水 浴中で3時間加熱後、冷却する。その後希塩酸でpH= 7. 0まで中和し、蒸留水を加え100mlにし、遠心 分離した上澄液を分取し、目開き 0. 22 μmのメンブ ランフィルターで吸引濾過する。濾液を蒸留水で100 倍に希釈し、フミン酸試験液としえ=270nmの紫外 部吸光度E270 を測定したところ、吸光度はE270 = 1. 7であった。50m1のフミン酸試験液に、微粉砕 して目開き 45μ mの篩を通過した $0.05\sim0.2g$ した後、目開き 0.45μ mのメンブランフィルターで 吸引濾過する。濾液のλ=270nmの紫外部吸光度を 測定する。紫外部吸光度の吸着前後の差に液量を乗じ、 加えた活性炭量で除した値をフミン酸吸着量とする。

25

【0079】実施例5の炭化試料49、賦活試料51お よび比較試料62をそれぞれ1N塩酸で洗浄後、水洗 し、乾燥した試料について、上記の方法によって求めた フミン酸吸着等温線を図8に示す。図8より、細孔直径 $X \pm \alpha nm$ (3. $0 \le X < 10$ 、 $\alpha = 1$. 0:該細孔直 有する炭化試料49、賦活試料51は、フミン酸に対 し、ともに高い吸着性能を示したのに対し、細孔直径X $\pm \alpha$ n m (3.0 \leq X < 10、 α = 1.0:該細孔直径 の分布範囲とする。) の範囲に細孔径分布の極大値を持 たない比較試料62は、低い吸着性能であった。この結 果より、細孔直径 $X \pm \alpha$ nm (3.0 $\leq X < 10$ 、 $\alpha =$ 1.0:該細孔直径の分布範囲とする。)の範囲に細孔 径分布の極大値を有する本発明のメソポアカーボンは、 フミン酸の分子サイズに適応した細孔分布を有するた め、フミン酸を効率的に吸着除去できることが分かる。

26

【0080】(ベンゼンの液相酸化反応)

試験例2

の一定量の試料を加え、室温で3時間振とうし吸着処理 10 イオン交換樹脂を原料として試作した炭化試料48、炭 化試料 5 6、炭化試料 5 9を粒径が 1 8 0 ~ 3 5 5 μm となるように粒径調整し、試料0.5gを反応触媒とし て、100m1の四つ口フラスコに、ベンゼン10m 1、酢酸40mlとともに加え、マグネティックスター ラーで攪拌しながら、40℃で酸素をバブリングするこ とによって反応させた。また、反応生成物を、水素をバ ブリングすることによって還元し、生成するフェノール 量をガスクロマトグラフィーで分析することによって求 め、ベンゼンの液相酸化反応を行なった。また、同様の 径の分布範囲とする。)の範囲に細孔径分布の極大値を 20 操作を粉砕した比較試料 6 2 を用いて行った。その結果 を表8に示す。

[0081]

【表 8】

触媒	金屋:	添加量	フェノール生成量	フェノール生成速度
/	金属種	(重量部)	(mmol)	(mmol/h·g-cat)
炭化試料48	Ni	28.4	0.146	0.049
炭化試料56	Cu	23.4	0.056	0.019
炭化試料59	Ti	26.3	0.083	0.032
比较武料62	Ni	29.6	0	0

【0082】表8より、炭化試料48、炭化試料56、 炭化試料59では、ベンゼンの液相酸化によりフェノー 30 ルの生成が認められた。また、比較試料62では、本実 験でのベンゼンの液相酸化反応への活性が認められなか ったことから、本発明のメソポアカーボンは、効果的な 触媒活性を有することが分かる。

[0083]

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明における炭化試料1、炭化試料2、炭化 試料3、炭化試料6の細孔径分布を示すグラフである。

【図2】本発明における炭化試料45の細孔径分布を示 すグラフである。

【図3】本発明における炭化試料46の細孔径分布を示

すグラフである。

【図4】本発明における炭化試料47の細孔径分布を示 すグラフである。

【図5】本発明における炭化試料49の細孔径分布を示 すグラフである。

【図6】本発明における炭化試料45、炭化試料46、 炭化試料 4 7、炭化試料 4 9 の X線回折パターンを示す グラフである。

【図7】本発明における比較試料61、比較試料62の 細孔径分布を示すグラフである。

【図8】本発明のメソポアカーボン炭化試料49、賦活 40 試料51のフミン酸溶液吸着等温線を比較試料62とと もに示すグラフである。

図1】

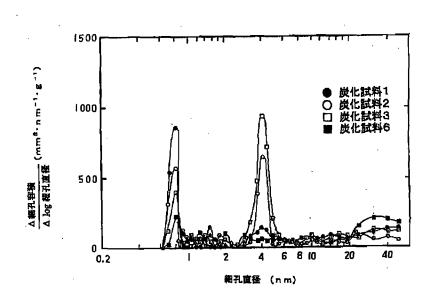
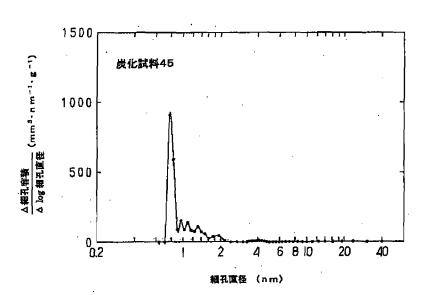
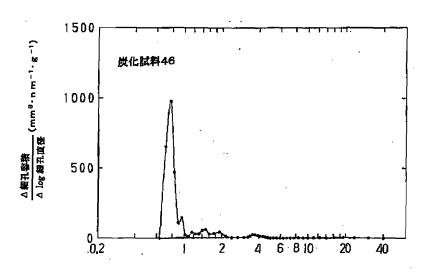


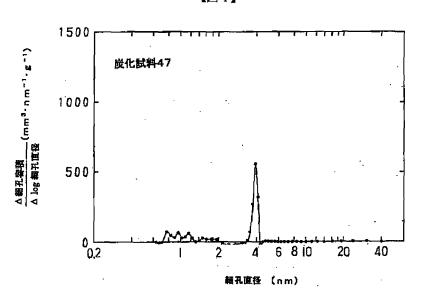
図2】



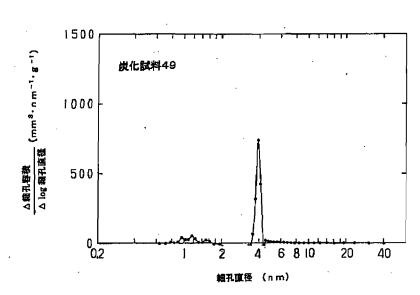
【図3】

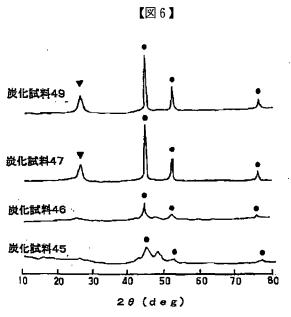


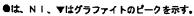
【図4】

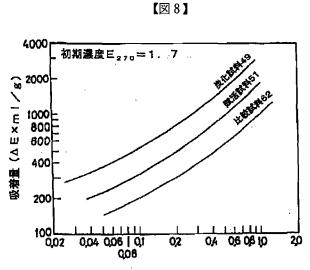






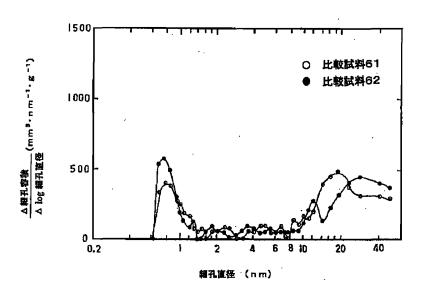






残存濃度 (E₂₇₀)

【図7】



フロントページの続き

(72) 発明者 茨木 敏

大阪府大阪市港区夕凪2丁目18番55-305 号

(72)発明者 小島 健治

大阪府大阪市都島区友渕町1丁目6番3-505号